

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. И.РАЗЗАКОВА**

**МУСУЛЬМАНОВА М. М.**

**ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ**

**Курс лекций**

**БИШКЕК - 2012**

**УДК.:577.12:663/664(076)**

**ББК**

**М**

**Рецензенты:**

**д-р хим. наук, проф. Т.Ш. Джунушалиева,**

**д-р хим. наук, проф. А.З. Джуманазарова,**

**М**

**МУСУЛЬМАНОВА М.М.**

Пищевая химия. Курс лекций для студентов высших учебных заведений / М.М.Мусульманова.- Б.:ИЦ «Текник», 2012.- 65 с.: ил.

**ISBN**

Рассмотрены вопросы химической природы, функций, структуры и свойств основных компонентов молока: белков, жиров, углеводов, минеральных веществ и других минорных соединений.

Издание предназначено для студентов высших учебных заведений направления 552403 – технология сырья и продуктов животного происхождения, специальности 552403.02 – технология молока и молочных продуктов, магистрантов, аспирантов, а также специалистов, работающих в молочной отрасли промышленности.

**УДК.:577.12:663/664(076)**

**ББК**

**ISBN**

**© Издательство «Текник», 2012**

**© Мусульманова М.М.**

## **Лекция 1. ПИЩА ЧЕЛОВЕКА – ВАЖНЕЙШАЯ СОЦИАЛЬНАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА ОБЩЕСТВА**

Роль питания в жизнедеятельности человека. Пища, наряду с кислородом – важнейший биологический фактор жизнеобеспечения человека, роста и развития подрастающего поколения, здоровья, работоспособности всех возрастных групп населения, профилактики преждевременного старения, предупреждения и лечения болезней.

Питание – основной фактор, определяющий физическое и умственное развитие, сопротивляемость организма отрицательным воздействиям окружающей среды, его трудоспособность, продолжительность жизни и т.д.

Недостаток или избыток пищевых веществ и других компонентов в пище приводит к развитию специфических «болезней неправильного питания», снижению устойчивости организма к различным неблагоприятным факторам. Так, например, установлена прямая связь между частотой возникновения рака толстого кишечника и уровнем потребления животного белка, жира, рафинированного сахара и обратная – с величиной потребления балластных веществ (клетчатка, пектин и др.). Известно более 100 заболеваний человека, в лечении которых соответствующее питание играет ведущую роль.

Понятия пищевой, биологической и энергетической ценности продуктов питания характеризуют полезность пищевых продуктов в зависимости от их химического состава и основываются на особенностях различных превращений отдельных пищевых веществ в организме человека. Термин «пищевая ценность» является наиболее общим и отражает всю полноту полезных качеств продукта, связанных с оценкой содержания в нем различных пищевых веществ.

Термин «биологическая ценность» является более частным и отражает качество пищевых веществ продукта, связанных с их перевариваемостью, а для белков – и со степенью сбалансированности аминокислотного состава.

Понятие «энергетическая ценность» характеризует энергию, которая высвобождается из пищевых веществ в процессе биологического окисления и используется для обеспечения физиологической функции организма.

Таким образом, пища является не только пластическим и энергетическим ресурсом организма, но и выполняет защитную и регуляторную функцию. Например, при употреблении метионина снижается всасывание радиоактивных стронция и цезия.

Пища оказывает глубокое воздействие на организм еще до поступления. Вкус пищи, ее аромат, внешний вид, время потребления влияют на настроение человека.

Здоровье детей зависит от правильности питания родителей.

Среди огромного количества различных продуктов животного и растительного происхождения наиболее совершенными, т.е. наиболее ценными в пищевом и биологическом отношении, являются молоко и молочные продукты. Академик Павлов И.П. назвал молоко изумительной пищей, приготовленной самой природой, отличающейся легкой перевариваемостью и питательностью по сравнению с другими видами пищи.

Пищевая ценность молока обусловлена оптимальным содержанием необходимых для человека питательных веществ: белков, жиров, углеводов, минеральных солей и витаминов, а также их почти идеальным соотношением и легкостью усваивания.

Контрольные вопросы:

1. Пищевая химия как основа науки о питании.
2. Характеристика процесса питания.
3. Роль основных пищевых веществ.
4. Понятия пищевой, биологической и энергетической ценности продуктов питания.

## **Лекция 2. МОЛОКО КАК СЫРЬЁ ДЛЯ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Молоко является биологической жидкостью млекопитающих и предназначено для поддержания жизни и роста новорожденного, предохранения его от инфекции в первые дни жизни. Это многокомпонентная сбалансированная система с высокими питательными, иммунологическими и бактерицидными свойствами.



Сырьем для молочной промышленности является цельное молоко и его отдельные компоненты: жир, белок, лактоза, которые используются для приготовления широкого ассортимента молочных продуктов.

В зависимости от направления переработки молока оно должно обладать соответствующими технологическими свойствами: для маслоделия – лучшим является молоко с высоким содержанием жира; для сыроделия – молоко с высоким содержанием белка, а именно  $\alpha$ -казеина с крупными частицами, оно должно свертываться под действием сычужного фермента; при выработке стерилизованного сгущенного и сухого молока необходима большая степень дисперсности компонентов молока, обеспечивающая устойчивую коллоидную систему. От технологических свойств и химического состава молока зависят расход сырья на единицу продукции, ее качество и стойкость при хранении.

Из молока низкого качества невозможно выработать высококачественные продукты, в особенности продукты детского и диетического питания. Качество молока, его пищевая ценность зависят от содержания и свойств основных компонентов: белков, липидов, углеводов, минеральных веществ, витаминов, ферментов, гормонов и ряда других веществ, иначе говоря, от химического состава молока.

Средний химический состав коровьего молока представлен в таблице 1:

**Таблица 1 – Средний химический состав коровьего молока**

Вода	87%
Сухой остаток в том числе:	13% (наиболее ценная часть молока)
- молочный жир	$3,5 \pm 0,7\%$
- белки	$3,2 \pm 0,5\%$
- лактоза	$4,9 \pm 0,1\%$
- минеральные вещества	$0,8 \pm 0,1\%$

Отклонения в составе молока объясняются рядом факторов: порода скота, рацион его кормления, стадия лактации и возраст, здоровье животного, сезон года и др. Степень варьирования зависит от дисперсности составных компонентов. Чем более тонко диспергирован компонент, тем меньше из-

меняются его состав и свойства; например, содержание жира изменяется в большей степени, чем содержание белка, а лактоза и соли (они находятся в виде растворов) наиболее постоянны [Закон Вигнера].

Изменения в составе молока по месяцам оказывают наиболее существенное влияние на выход готовой продукции.

В сезонном изменении содержания жира, белка, сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) по отношению к среднегодовому их содержанию в молоке (рис. 1) отчетливо выявляются два периода: период минимального (март-апрель) и максимального содержания (октябрь-ноябрь).

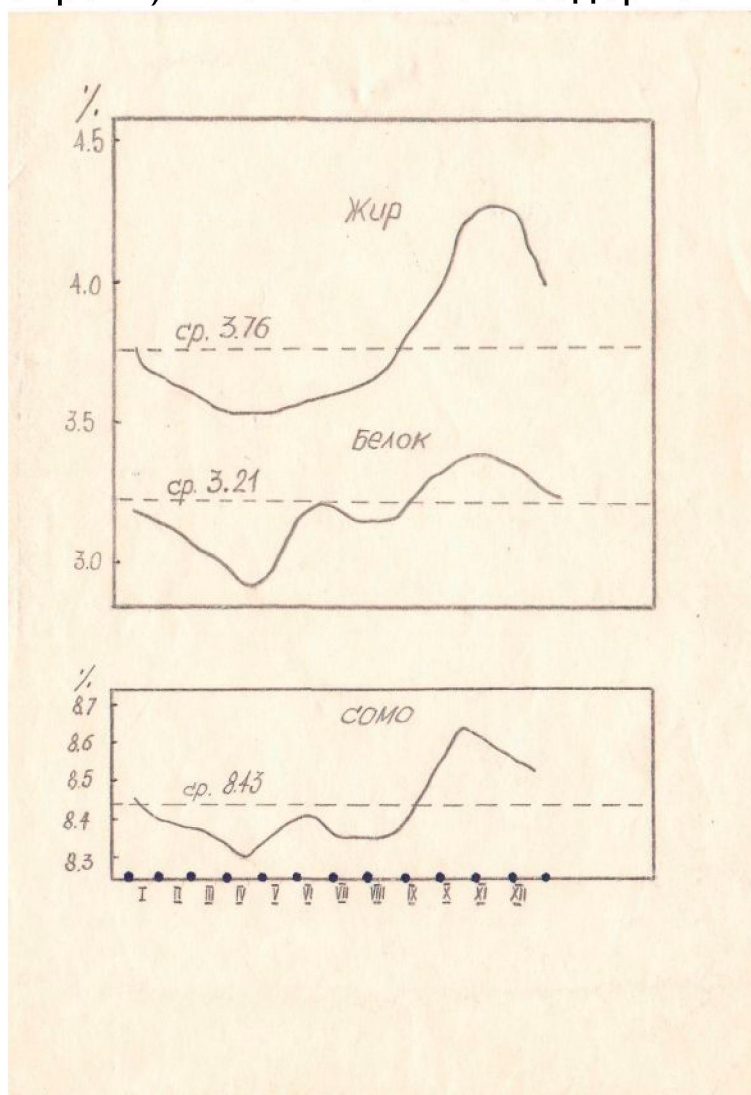


Рисунок 1. Сезонные изменения содержания жира, белка, сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) по отношению к среднегодовому их содержанию в молоке

Оба периода относятся ко времени стойлового содержания животных. Значительное снижение содержания в молоке сухих веществ весной обусловлено двумя причинами: ухудшение рациона по общей и белковой ценности в конце стойлового периода и массовый весенний отел коров. Осенью состав молока улучшается из-за кормления животных полно-

ценными и разнообразными кормами и их хорошего состояния после летнего пастбищного сезона. В этот период молоко обладает высокой биологической ценностью из-за высокого содержания витаминов, благоприятным соотношением незаменимых аминокислот в белках, полным комплексом минеральных веществ.

Выявлены сезонные изменения в содержании кальция и фосфора, в активности ферментов. Например, минимальная активность оксидаз отмечена зимой; каталазы и пероксидаз в молоке весенне-летнего периода меньше, чем в осенне-зимний.

В зависимости от времени года меняется и жирнокислотный состав молочного жира. Максимальное содержание полиненасыщенных жирных кислот отмечено в жире молока пастбищного периода (май-сентябрь). Об изменениях состава жира в зависимости от времени года судят по константам жира: йодному числу ( $25 \div 40$ ), числу Рейхерта-Мейссля ( $25 \div 32$ ), числу Поленске ( $2,5 \div 3,5$ ).

Сезонные изменения содержания в молоке основных компонентов нежелательны при использовании молока в качестве сырья для промышленности. Это создает необходимость уточнения существующих технологических инструкций по производству молочных продуктов.

Контрольные вопросы:

1. Химический состав молока.
2. Сезонные изменения состава молока. Закон Вигнера.
3. Мероприятия по сглаживанию сезонности.

### **Лекция 3. ВОДА В МОЛОЧНОМ СЫРЬЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ**

Вода является растворителем органических и неорганических веществ, участвует в реакциях гидролиза жиров, белков, углеводов, в реакциях гидратации, дегидратации, окислительно-восстановительных реакциях.

В молоке содержится 87-88% воды, большая часть которой (83-86%) находится в свободном состоянии, меньшая (2-3,5%) – в связанной форме.

Свободная вода не связана с компонентами молока. В кисломолочных напитках (простокваша, кефир и т.д.) свобод-

ная влага заполняет внутренние объемы структуры. Эта вода сравнительно легко удаляется при прессовании, центрифугировании, сгущении, сушке, замораживании и самопроизвольном сжатии сгустка (синерезисе). Именно в ней растворены органические и неорганические вещества молока.

Связанная вода – это вода, удерживаемая компонентами молока. По форме связи связанная вода делится на 3 группы:

1) вода химической; 2) физико-химической и 3) механической связи (по Ребиндеру П.А.).

Наиболее прочной является **химическая связь** воды; в молоке химически связанная вода присутствует в кристаллогидратах молочного сахара –  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ .

**Физико-химическая связь** воды менее прочна и образуется она в результате притяжения диполей воды полярными группами молекул белков, фосфолипидов, полисахаридов:

-COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH, =NH, -CO, -SH и др.

Диполи воды располагаются несколькими слоями, образуя гидратную оболочку, от которой зависит стабильность мицелл казеина.

Вода **механической связи** обладает свойствами свободной воды. Она механически захватывается и удерживается ячейками (капиллярами) продукта.

Свойства связанной воды отличаются от свойств свободной. Она не замерзает при низких температурах (-40°C), не растворяет солей и сахаров, не удаляется при сушке, недоступна для микроорганизмов. Последнее является причиной того, что для подавления развития микрофлоры в пищевых продуктах свободную воду полностью удаляют или переводят в связанную, добавляя водосвязывающие компоненты (сахар, соли, многоатомные спирты и т.д.). Это приводит к понижению величины «активности воды»  $a_w$ , которая представляет собой отношение давления паров воды над данным продуктом к давлению паров над чистой водой при одной и той же температуре. Минимальное значение  $a_w$ , необходимое для роста большинства бактерий, равно 0,8-0,9, для дрожжей и плесеней – 0,6-0,9.

Различают также влагу смачивания, которая удерживается поверхностью продукта. Влага макрокапилляров заполняет капилляры таких продуктов как сухое молоко, сыр и др. Эти виды влаги легко удаляются при сушке и легко замерзают.

Влага микрокапилляров ( $\varnothing < 10^{-5}$  см) или гигроскопическая влага более прочно удерживается продуктом, при сушке удаляется менее интенсивно.

### **Изменение компонентов молока при замораживании**

Замораживание молока – один из способов его сохранения; молоко хорошо хранится и легко транспортируется. Температура замерзания молока равна  $-0,54^{\circ}\text{C}$ , в результате в молоке наступает расслоение, а именно, по мере замораживания снаружи емкости внутрь концентрация сухих веществ увеличивается и незамерзшая в центральной части жидкость представляет собой концентрированный раствор минеральных солей и лактозы. Шоковое (сверхбыстрое) замораживание вызывает гораздо меньше необратимых изменений, чем медленное.

При замораживании воды образуются кристаллы различной формы, имеющие острые вершины и кромки, вследствие чего они могут оказать отрицательное механическое воздействие на грубодисперсные компоненты молока, в частности **жир**. Давление льда вызывает деформацию и повреждение оболочек жировых шариков, так что они после оттаивания сливаются друг с другом, т.е. происходит дестабилизация молочного жира. Кроме механического разрушения происходит денатурация белков оболочек жировых шариков, т.к. при температуре, равной  $-12^{\circ}\text{C}$ , замерзает  $\sim 92\%$  воды молока, а в оставшейся плазме концентрируются кислоты и соли, способствующие денатурации белков. Дестабилизация молочного жира также обусловлена различием величин коэффициентов теплового расширения льда и жира. Коэффициент теплового расширения жира более чем в 2 раза выше коэффициента теплового расширения льда, т.е. увеличение объема жира при повышении температуры больше, чем льда, поэтому на поверхности раздела фаз лёд-жир возникают напряжения, вызывающие повреждения оболочек жировых шариков.

**Белки** молока незначительно изменяются при замораживании, однако хранение замороженного молока вызывает дестабилизацию казеинат-кальций-фосфатного комплекса (ККФК) и его осаждение при оттаивании. Дестабилизация казеина связана с кристаллизацией лактозы. Пока часть лактозы находится в растворе, казеин остается в коллоидном состоянии.

Видимо, лактоза в растворённом виде оказывает защитное действие на казеин. Стабильность казеина можно повысить, удалив кальций, добавив в молоко перед замораживанием цитраты, полифосфаты.

**Лактоза** при замораживании молока кристаллизуется. Усиленная кристаллизация лактозы приводит к осаждению белка в виде хлопьев.

**Ферменты** изменяют свою активность при замораживании, причём, чем медленнее замораживание, тем в большей степени изменяется активность. При замораживании повышается активность липаз, некоторых оксидаз (например, активность ксантиноксидазы увеличивается в 15 раз). Активность лизоцима, наоборот, снижается.

Контрольные вопросы:

1. Формы связи воды и их характеристика.
2. Активность воды.
2. Изменение компонентов молока при замораживании.

#### **Лекция 4. БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА**

Белки (протеины) занимают главное место в процессе обмена и построения присущих живому веществ. Это отражено и в их названии: греческое слово Proteion – первый, первое место. Белки – основа всех живых организмов и выполняют в них множество функций: белковую природу имеют гормоны и ферменты, белки образуют органическую структуру клеток, т.е. являются пластическим материалом. Человек нуждается в постоянном поступлении белковых веществ. Суточная потребность составляет 92-123 г для женщин, 102-154 г – для мужчин.

Белки являются важнейшей составной частью молока. Общее содержание белков в молоке колеблется от 2,9 до 4%.

По перевариваемости и сбалансированности аминокислотного состава они относятся к наиболее биологически ценным. Степень чистой утилизации молочного белка в организме человека составляет 75% (казеин усваивается на 95%, сывороточные белки – на 97%).

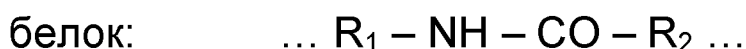
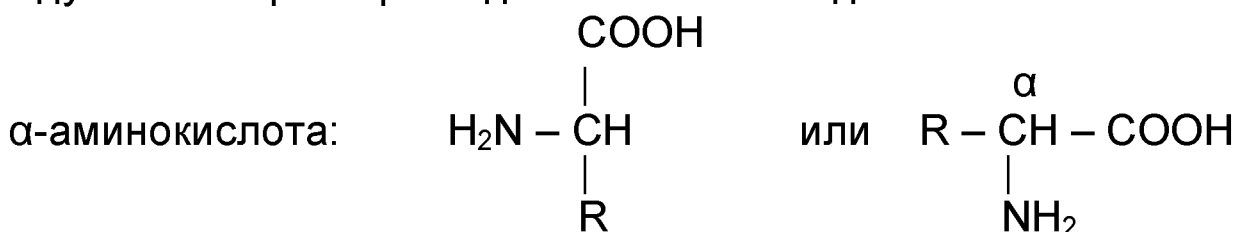
Известно более 20 аминокислот в составе белков молока. Из 18 аминокислот молока 8 относятся к незаменимым, причём их значительно больше, чем в белках мяса, рыбы, расте-

ний. 100 г белков молока полностью удовлетворяют потребность в незаменимых аминокислотах.

Биологическая ценность белков молока характеризуется аминокислотным скором. Скор – это процентное содержание каждой из аминокислот продукта по отношению к их содержанию в «идеальном белке». За идеальный белок ФАО/ВОЗ рекомендована условная аминокислотная шкала (в мг на 1 г белка): изолейцина – 40, лейцина – 70, лизина – 55, серосодержащих (метионин + цистин) – 35, ароматических (фенилаланин + тирозин) – 60, триптофана – 10, треонина – 40, валина – 50. Аминокислотный скор женского молока близок к 100%, коровьего молока – 95%. Лимитирующей является аминокислота, скор которой имеет меньшее значение. Для казеина лимитирующими аминокислотами являются серосодержащие, но ими богаты сывороточные белки.

Пищевая ценность молочных белков повышается благодаря связям с витаминами (особенно группы В), минеральными веществами (Ca, Mg, K и Na), липидами.

С химической точки зрения белки – высокомолекулярные соединения, состоящие из аминокислот, которые связаны между собой характерной для белков пептидной связью.



Белки отличаются необычайно большими размерами молекул (молекулярная масса от 10000 до нескольких миллионов), поэтому в воде образуют коллоидные растворы, что является причиной неустойчивости белков в растворе. Свойства белков определяются количеством, видом и последовательностью расположения аминокислот, первичной, вторичной и третичной структурами, т.е. изгибом и складчатой конфигурацией полипептидных цепей.

По форме молекул белки делятся на фибриллярные и глобулярные (сферопротейны). Белки молока – сферопротейны.

Различают простые и сложные белки. Протеины – простые белки, при гидролизе распадаются только на  $\alpha$ -аминокислоты, сложные белки (протеиды) содержат и неаминокислотные компоненты (органические и неорганические): липопротеиды, глюकोпротеиды ( $\alpha$ -казеин), фосфопротеиды (казеин), хромопротеиды (гемоглобин), нуклеопротеиды, металлпротеиды.

Контрольные вопросы:

1. Аминокислотный скор.
2. Белки и их значение, биологическая ценность. Химический состав.
3. Превращение белков в пищеварительном тракте. Полноценность белкового рациона.
4. Нормы потребления белка. Понятие о незаменимых аминокислотах.

## **Лекция 5. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА БЕЛКОВ МОЛОКА**

В молоке обнаружена целая система белков, из них выделены две главные группы: казеины и сывороточные белки. Основная часть белков молока – 78-85% представлена казеином, который не является гомогенным белком, а состоит из смеси различных белков, как и сывороточные белки.

Разделение белков молока на казеин и сывороточные белки происходит при pH 4,6, когда казеин переходит в осадок, а сывороточные белки остаются в растворе.

Фракции казеина и сывороточных белков различаются по растворимости в различных веществах, а также по электрофоретической подвижности.

Фракционный состав казеина:  $\alpha_s$ -,  $\beta$ -,  $\kappa$ -,  $\gamma$ -казеины.

Фракционный состав сывороточных белков:  $\beta$ -лактоглобулин,  $\alpha$ -лактальбумин, альбумины сыворотки крови, иммуноглобулины, протеозопептоны, лактоферрин, трансферрин и др.

Каждая из фракций казеина и сывороточных белков находится в виде нескольких генетических вариантов, которые различаются по своей первичной структуре. Это связано с наследственными факторами и генетические варианты обозначают буквами латинского алфавита: A, B, C, D, E.

Казеин имеет молекулярную массу в пределах 19000-24000. Главные компоненты казеина  $\alpha_s$ ,  $\beta$  и  $\kappa$ . (Индекс s озна-



чает, что фракция чувствительна к кальцию).  $\gamma$ -казеины являются фрагментами полипептидной цепи  $\beta$ -казеина (схема 1):

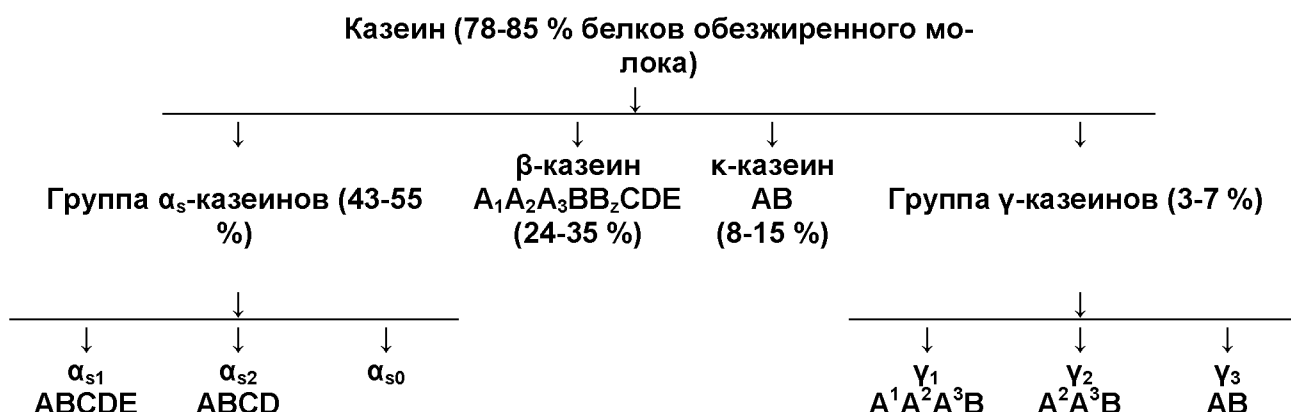


Схема 1. Фракционный состав казеина

Казеина в молоке 2,3-2,9%. В практике под казеином понимают смесь белков, осаждаемых из обезжиренного молока при подкислении до pH 4,6 при 20°C. Фракции, в отличие от сывороточных белков, содержат фосфор.

Группа  $\alpha_s$ -казеинов – основная группа, осаждается в 0,4M растворе  $\text{CaCl}_2$  при pH 7 и температуре 0-4°C, не растворяется в 4,6 M растворе мочевины. Наиболее электрофоретически подвижна (поэтому обозначена  $\alpha$ ). Подразделяется на  $\alpha_s$ –,  $\alpha_{s2}$ –, и  $\alpha_{s0}$ –казеины, которые отличаются некоторыми свойствами.

$\beta$ -казеин растворим в 4,6 M растворе мочевины, но не растворим в 3,3 M растворе мочевины при pH 4,6. Наиболее гидрофобная фракция казеина. Нечувствителен к Ca-ионам при 4°C, но осаждается при 35°C.

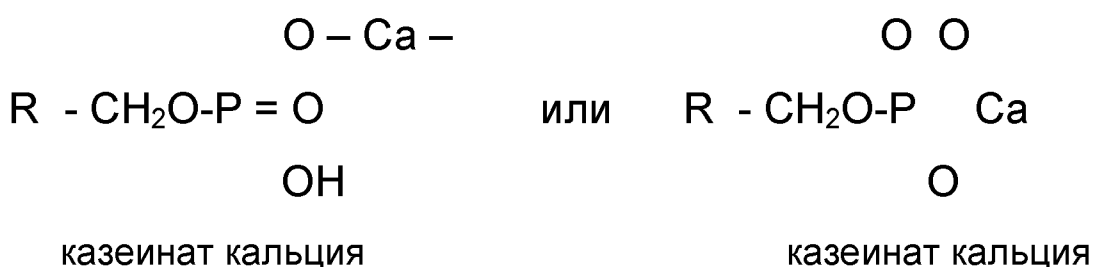
$\kappa$ -казеин растворяется в 0,4 M растворе  $\text{CaCl}_2$  при pH 7 и температуре 0-4°C. В отличие от других фракций хорошо растворяется, не осаждается ионами Ca, [т.к. в молекуле много лиофильных OH-групп], стабилизирует против действия кальция  $\alpha_s$ ,  $\alpha_{s2}$  и  $\beta$ -казеины, вместе с которыми образует мицеллы. При действии сычужного фермента распадается на парагидрофобный  $\kappa$ -казеин, осаждающийся вместе с  $\alpha_s$ –,  $\alpha_{s2}$ – и  $\beta$ -казеинами, и гидрофильный растворимый гликомакропептид.

Группа  $\gamma$ -казеинов, как было сказано, является фрагментом цепи  $\beta$ -казеина. Фракция растворяется в 3,3 M растворе

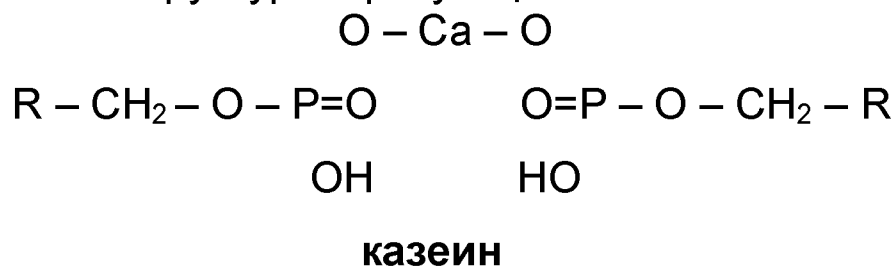
мочевины, но не растворяется в 1,7 М растворе мочевины при pH 4,7 после добавления  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Казеин содержится в молоке в виде казеинаткальций-фосфатного комплекса (ККФК), который образует мицеллы, состоящие из казеина и неорганических компонентов – кальция и фосфатов. Размер мицелл 40-300 нм и имеют они почти сферическую форму.

Одна часть кальция в ККФК связана с органической частью комплекса:



В первом случае Ca имеет свободную связь и может образовать Ca-мостик между расположенными друг против друга серинфосфатными группами двух молекул казеина, поэтому его называют структурообразующим:



Другая часть Ca связана с неорганической частью ККФК, т.е. входит в состав фосфата Ca, который химически связан с казеином и присутствует во всех мицеллах казеина. Фосфор коллоидного фосфата Ca, в отличие от фосфора органического, входящего в состав казеина, называется неорганическим:



Т.е. главный тип связи с минеральной частью комплекса осуществляется через Са-мостики с ОН-группами фосфорной кислоты казеина.

Каждая мицелла казеина состоит из плотных, одинаковых по размеру (10-20нм) субъединиц шарообразной формы. Существует много моделей мицеллы казеина, однако структура ее окончательно не установлена. Наибольший интерес представляют три модели мицеллы казеина: 1) модель Вайли; 2) модель Т.Оно и Т.Обата; 3) модель Слэттери.

**Вайли** предлагает субмицеллярное строение мицеллы. Субмицеллы неодинаковы по составу фракций казеина: одни содержат  $\alpha$ -казеин, другие – нет. Содержащие  $\alpha$ -казеин субмицеллы находятся в основном на поверхности мицеллы, а С-концевая часть  $\alpha$ -казеина выходит из мицеллы в плазму молока в виде подвижных цепочек («ворсинок»), которые сильно гидратированы и стабилизируют мицеллу. Субмицеллы соединяются между собой коллоидным фосфатом Са.

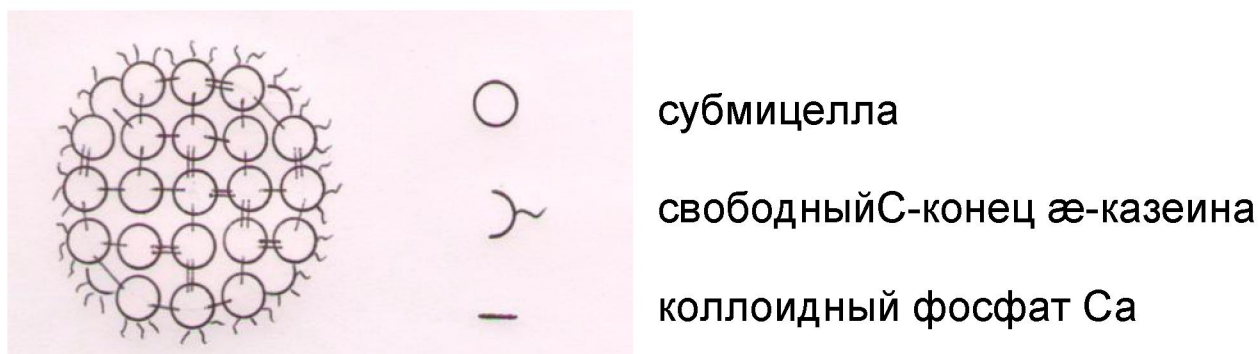


Рисунок 2. Модель мицеллы казеина по Вайли.

**Т.Оно и Т.Обата** считают, что в состав мицеллы казеина входят субмицеллы двух видов: 1) состоящие из  $\alpha_s$ - и  $\alpha$ -казеина; 2) состоящие из  $\alpha_s$ - и  $\beta$ -казеина. Субмицеллы второго вида объединяются друг с другом и образуют ядро мицеллы, а субмицеллы первого вида по фосфосериновым группам  $\alpha_s$ -казеина присоединяют коллоидный фосфат Са, с помощью которого связываются с ядром мицеллы. В субмицеллах первого вида  $\alpha$ -казеин ориентирован наружу, а  $\alpha_s$ -казеин – к ядру мицеллы.

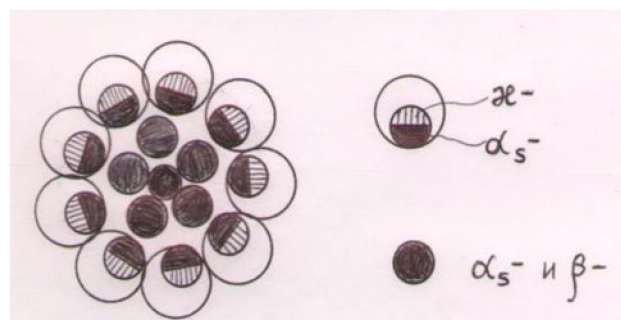


Рисунок 3. Модель мицеллы казеина по Т.Оно и Т.Обата

По Слэттери 1/5 часть поверхности субмицеллы, занимаемая  $\kappa$ -казеином, обладает гидрофильным свойством, а поверхность, образованная  $\alpha_s$ - и  $\beta$ -казеинами, является гидрофобной областью, способной вступить во взаимодействие с поверхностью соседних субмицелл.

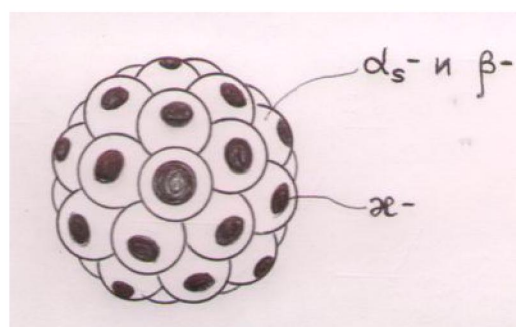


Рисунок 4. Модель мицеллы по С. Слэттери.

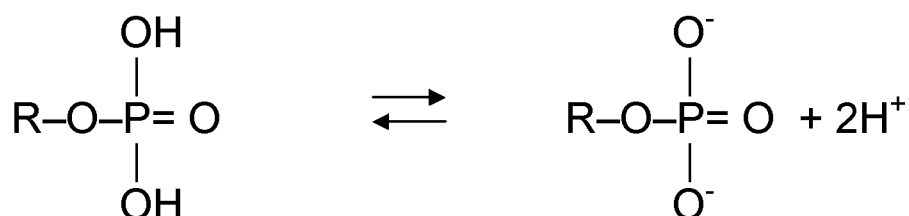
Контрольные вопросы:

1. Классификация белков молока.
2. Фракционный состав сывороточных белков.
3. Фракционный состав казеина.
4. Химическая структура казеина.
5. Модели мицеллы казеина.

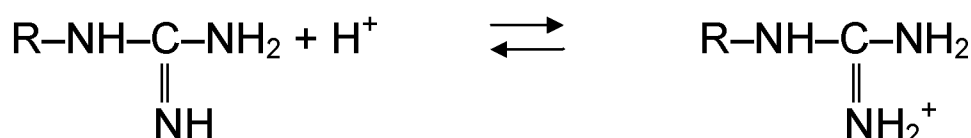
## Лекция 6. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЗЕИНА

Электрический заряд белков определяется ионизированными группами:  $-\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3^+$  и др. В водной среде карбоксильные и фосфатные группы диссоциируют (отдают протон) и переходят в форму анионов:





Аминогруппы, гуанидиновые группы присоединяют протоны и переходят в катионы:



От величины электрических зарядов на поверхности белков зависят: **1** – способность к гидратации; **2** – способность к передвижению в электрическом поле; **3** – кислый или основной характер белков; **4** – растворимость.

**1.** Для белков характерна очень высокая степень гидратации, т.е. связывание воды: 1 г казеина связывает 2-3,7 г и более воды. На поверхности электрически заряженной коллоидной частицы образуется мономолекулярный слой связанной воды вследствие полярности молекул воды. На этом слое адсорбируются другие частицы воды и т.д. По мере утолщения новые молекулы воды все слабее удерживаются белком и легко отделяются от него при повышении температуры, внесении электролитов и проч. Гидратная оболочка препятствует агрегации молекул белка в нативном состоянии и их коагуляции.

**2.** Величина заряда определяет подвижность белков в электрическом поле и является основой электрофоретического разделения и идентификации белков. Величина заряда белка зависит от pH. С понижением pH диссоциация COOH-групп замедляется и в дальнейшем прекращается полностью. В щелочной среде они, наоборот, полностью диссоциированы.

**3.** При pH свежего молока, равном 6,6-6,8, казеин несёт и положительные, и отрицательные заряды, с преобладанием отрицательных. То есть суммарный заряд на поверхности казеина отрицателен.

4. Если постепенно снижать pH, то ионы  $H^+$  будут связываться заряженными  $COO^-$ -группами с образованием незаряженных карбоксильных групп, т.е. уменьшается величина отрицательного заряда. При определенном значении pH (4,6-4,7) количество положительных зарядов на поверхности частиц казеина будет равно количеству отрицательных. В этой точке, которая называется изоэлектрической (pI), белки теряют электрофоретическую подвижность, снижается степень гидратации и, следовательно, стабильность, т.е. казеин коагулирует. Сывороточные белки при этом остаются в растворе.

На растворимость белков также влияет концентрация солей в смеси:

- при небольшой концентрации электролита растворимость повышается;
- очень высокие концентрации солей лишают белки гидратной оболочки и они выпадают в осадок (высаливание) (обратимый процесс).

Спирт и ацетон также действуют как водоотнимающие вещества, причем необратимо. Действие усиливается, когда белок находится в неустойчивой форме (алкогольная проба определения термоустойчивости молока).

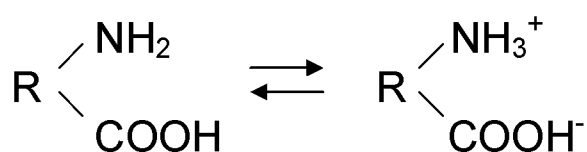
Контрольные вопросы:

1. Физические свойства казеина и сывороточных белков.
2. Технологические свойства казеина и сывороточных белков.

## **Лекция 7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ МОЛОКА**

Реакционноспособными группами белков являются:  
 $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $-OH$ ,  $-NH-CO-$ ,  $HS-$ ,  $-NH-C(=NH)-NH_2$  и др.

Наибольшее значение имеют  $COOH-$  и  $NH_2$ -группы, благодаря которым казеин вступает в реакцию и с кислотами, и с основаниями.

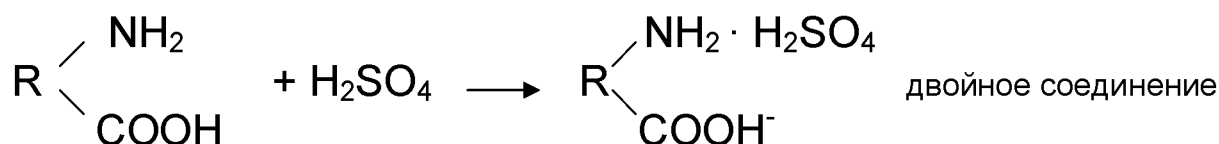


Реакции белков во многом схожи с реакциями аминокислот. На практике представляют интерес те реакции, которые протекают в процессе производства молочных продуктов и влияют на их качество, а также реакции, лежащие в основе методов определения содержания белков.

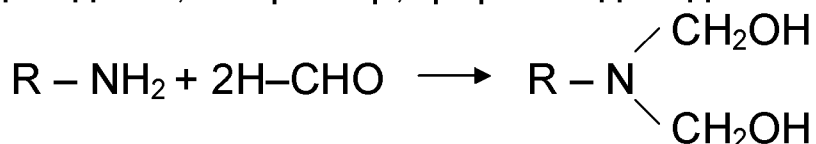
1. В свежем молоке казеин проявляет ярко выраженные кислотные свойства, при взаимодействии с основаниями дает соли – казеинаты.

Казеинаты щелочных металлов и аммонийные растворимы в воде (казеинат Na – белковый наполнитель в пищевые продукты), казеинаты щелочно-земельных металлов ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) – не растворимы.

2. С кислотами казеин образует растворимые в воде кислотные формы:

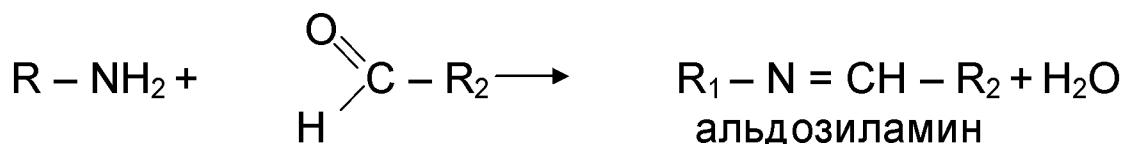


3. Свободные  $\text{NH}_2$ -группы казеина могут реагировать с альдегидами, например, формальдегидом:

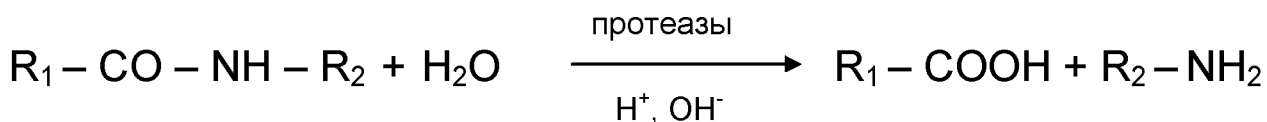


Эта реакция лежит в основе определения содержания белков в молоке методом формольного титрования.

4. Первая стадия реакции меланоидинообразования протекает между свободными  $\text{NH}_2$ -группами казеина (в первую очередь  $\epsilon$ -аминогруппами лизина) и альдегидными группами лактозы и глюкозы:



5. Белки могут подвергаться полному или частичному гидролизу под действием кислот, оснований, протеолитических ферментов с расщеплением пептидных связей и присоединением  $\text{H}_2\text{O}$ :



Эта реакция служит мерой распада белков и играет решающую роль при созревании сыра, формирует консистенцию и вкус сыров.

Длительное кипячение белка в сильных кислотах вызывает полный гидролиз до аминокислот. Протеазы в основном вызывают частичный гидролиз, они специфичны и атакуют только определенные пептидные связи.

6. С определенными реагентами белки дают характерное окрашивание – цветные реакции, которые служат для качественного и количественного определения белков (биуретовая реакция, нингидриновая реакция, ксантопротеиновая реакция, нитропруссидная реакция и т.д.).

Контрольные вопросы:

1. Реакционноспособные группы белков.
2. Химические свойства казеина.
3. Реакции, лежащие в основе методов определения содержания белков.
4. Реакции, протекающие в процессе производства молочных продуктов и влияющие на их качество.

## **Лекция 8. СЫВОРОТОЧНЫЕ БЕЛКИ**

**Сывороточные белки** – это белки молока, остающиеся в сыворотке после осаждения казеина из сырого молока при pH 4,6 и температуре 20°C. Они составляют 15-22% всех белков молока. Так же как и казеин не являются гомогенными, а состоят из нескольких фракций, главные из которых  $\beta$ -лактоглобулин (ABCDD<sub>2</sub>),  $\alpha$ -лактальбумин (AB), альбумин сыворотки крови, иммуноглобулины, компоненты протеозопептонной фракции. Кроме того, в сыворотке содержатся лактоферрин, трансферрин, ферменты, гормоны и др. минорные компоненты.

Сывороточные белки содержат больше незаменимых аминокислот, чем казеин, поэтому более полноценны и их необходимо использовать на пищевые цели.

Некоторые свойства сывороточных белков проявляются в ходе различных технологических процессов и оказывают влияние на качество продуктов.

Важнейшими технологическими свойствами сывороточных белков молока является их высокая влагоудерживающая



способность и термолабильность, т.е. их денатурация при нагревании (95°C в течение 20 мин). Полипептидные цепи сывороточных белков имеют  $\alpha$ -спиралевидную конфигурацию и высокое содержание S-содержащих аминокислот. При нагревании происходит разрыв водородных связей и побочных валентных связей  $\alpha$ -спирали; полипептидные цепи разворачиваются. Между молекулами сывороточных белков происходит формирование новых водородных связей и дисульфидных мостиков, что ведет к тепловой коагуляции, при этом сывороточные белки превращаются в очень мелкие хлопья, которые в пастеризаторе осаждаются вместе с  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в виде молочного камня или оседают на казеиновых частицах, блокируя их активную поверхность. Тепловая обработка ведет также к реакции между  $\alpha$ -лактальбумином и  $\beta$ -лактоглобулином.

**$\beta$ -лактоглобулин** – основной сывороточный белок, содержит свободные SH-группы, составляет 7-12% общего количества белков молока.

Денатурированный при пастеризации  $\beta$ -лактоглобулин образует комплексы с  $\alpha$ -казеином и осаждается вместе с ним при кислотной и сычужной коагуляции казеина. Образование комплекса  $\beta$ -лактоглобулин -  $\alpha$ -казеин значительно ухудшает атаку  $\alpha$ -казеина сычужным ферментом и снижает термоустойчивость мицелл казеина.

**$\alpha$ -лактальбумин** составляет 2-5% общего количества белков молока, тонкодиспергирован; не коагулирует в изoeлектрической точке (pH 4,2-4,5), т.к. сильно гидратирован; не свертывается сычужным ферментом; термостабилен из-за большого количества S-S-связей; играет важную роль в синтезе лактозы.

**Альбумин сыворотки крови** (0,7-1,5%) поступает в молоко из крови. В маститном молоке этой фракции много.

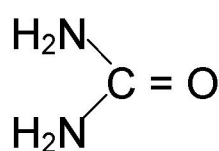
**Иммуноглобулины** (Иг) выполняют функцию антител (агглютинина), поэтому в обычном молоке их мало (1,9-3,3% общего количества белков), а в молозиве они составляют основную массу (до 90%) сывороточных белков. Очень чувствительны к нагреванию.

**Протеозо-пептоны** – наиболее термостабильная часть сывороточных белков. Составляют 2-6% всех белков молока. Не осаждаются при 95-100°C в течение 20 мин и подкислении до pH 4,6; осаждаются 12%-ной трихлоруксусной кислотой.

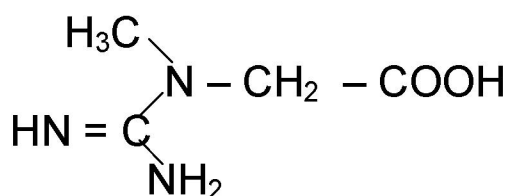
### Минорные белки:

- лактоферрин (красный железо-связывающий белок), гликопротеид, содержится в количестве 0,01-0,02%, обладает бактериостатическим действием на E.coli;
- трансферрин аналогичен лактоферрину, но с другой последовательностью аминокислот.

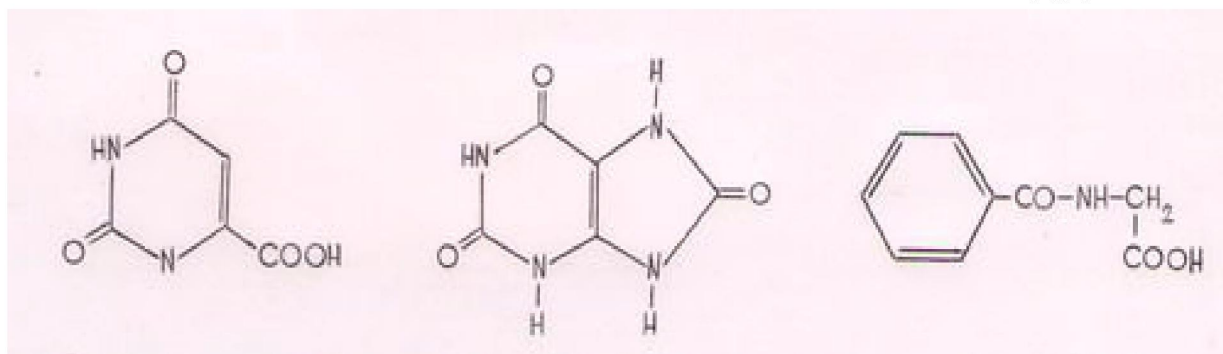
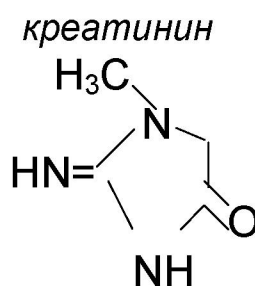
**Небелковые азотистые соединения** (24 мг азота на 100 мл молока) – самая большая группа из минорных компонентов молока. Они представлены мочевиной, пептидами и аминокислотами, креатином, креатинином, аммиаком, оротовой, мочевой и гиппуровой кислотами. В молоко переходят из крови, либо образуются в результате распада макрокомпонентов молока.



мочевина



креатин



оротовая кислота

мочевая кислота

гиппуровая кислота

Контрольные вопросы:

1. Фракционный состав сывороточных белков.
2. Небелковые азотистые соединения молока.
3. Важнейшие технологические свойства сывороточных белков.

## **Лекция 9. ФЕРМЕНТЫ И ИХ РОЛЬ В МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Ферменты – биокатализаторы, способные вызывать биохимические реакции внутри клеток и вне организма, присутствуя в минимальных количествах. Действие их специфично. По

химическому строению они являются простыми или сложными белками. В последнем случае белковая часть (апофермент) связана с небелковым компонентом (кофермент или простетическая группа), который обуславливает каталитическую активность фермента. В качестве кофермента могут выступать витамины, нуклеотиды (НАД), металлы.

В соответствии с действующей номенклатурой для выражения активности фермента рекомендована единица – катал (кат), соответствующая количеству фермента, катализирующего превращение 1 моль субстрата в секунду. С прежней единицей активности Е катал находится в следующем соотношении:  $1\text{Е} = \frac{1}{60} \text{мккат} \approx 16,67 \text{нкат}$ ;  $1\text{кат} = 6 \cdot 10^7 \text{Е}$ .

В молоке присутствуют нативные ферменты, попадающие из секреторных клеток молочной железы или непосредственно из крови, а также многочисленные внутриклеточные (эндо-) и внеклеточные (экзо-) ферменты, продуцируемые микрофлорой, попадающей при получении, транспортировке, хранении молока.

Кроме того, в процессе выработки молочных продуктов в молоке присутствуют ферменты микрофлоры заквасок, а также ферменты, специально вносимые в молоко (сычужный фермент, пепсин,  $\beta$ -галактозидаза и др.).

В молоке здоровых коров присутствует до 100 видов ферментов концентрацией от нескольких мкг до нескольких мг в 100 мл молока.

Ферменты могут вызвать заметные изменения компонентов молока:

- о-в-ферменты катализируют реакция окисления, восстановления;
- гликолитические – гликолиз (расщепление) лактозы;
- липолитические – липолиз (расщепление) липидов;
- протеолитические – протеолиз (расщепление) белков.

В зависимости от значения для молочной промышленности, ферменты молока делят на 2 группы:

- ферменты, обуславливающие ряд физико-химических показателей и используемые для оценки качества молока и молочных продуктов;
- ферменты, применяемые в качестве тестов для характеристики степени механического, теплового и др. воздействий на молоко.

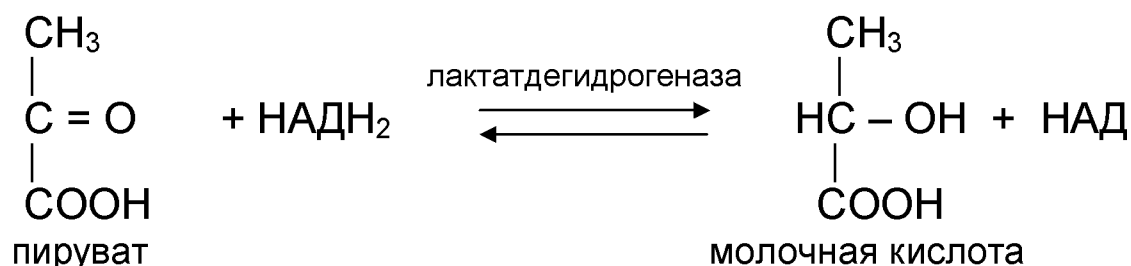
Ферменты молока относятся к следующим 6 основным классам: 1. оксидоредуктазы, 2. трансферазы, 3. гидролазы, 4. лиазы, 5. изомеразы, 6. лигазы (синтетазы). В основу деления на классы положена химическая природа превращений, катализируемых ферментами.

Ферменты молока, имеющие важное технологическое значение, относятся к 2 основным классам: оксидоредуктазы и гидролазы.

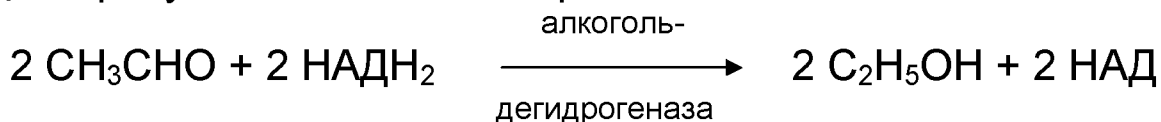
ОКСИДОРЕДУКТАЗЫ катализируют окислительно-восстановительные реакции. В молоке их примерно 20, в т.ч.:

– **дегидрогеназы** (редуктазы) молока имеют нативное (их немного) и, в основном, микробное происхождение. Дегидрогеназы способны в качестве акцепторов водорода использовать окислительно-восстановительные индикаторы (метиленовый голубой, резазурин). Это свойство широко используется для косвенного определения общей бактериальной обсемененности молока – редуктазная и резазуриновая пробы.

Дегидрогеназы микрофлоры бактериальных заквасок участвуют в молочнокислом и спиртовом брожении. Например, лактатдегидрогеназа катализирует реакцию восстановления пирувата до молочной кислоты:



С участием алкогольдегидрогеназы из уксусного альдегида образуется этиловый спирт:

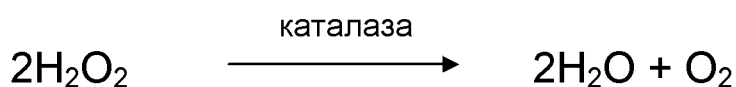


– **оксидазы**. Ксантиноксидаза – наиболее изученный нативный фермент. Это полифункциональный фермент, способный катализировать окисление молекулярным кислородом пуриновых оснований (ксантина) до мочевой кислоты; окисление альдегидов до соответствующих карбоновых кислот; может проявлять свойства нитратредуктазы. В молоке также присутствуют другие оксидазы: сульфгидрилоксидаза, цито-

хромоксидаза, глюкозооксидаза, аскорбатоксидаза. Оксидазы, катализируя реакции с участием кислорода, замедляют развитие микроорганизмов и являются антиоксидантами липидов молока;

– **пероксидазы**. Нативная пероксидаза – лактопероксидаза синтезируется клетками молочной железы. Фермент катализирует окисление органических соединений перекисью водорода. Эту реакцию используют в молочной промышленности для контроля эффективности пастеризации (проба на пероксидазу).

– **каталаза**, нативная и бактериальная. В свежем здоровом молоке каталазы мало. В молозиве и в молоке от больных коров каталазы много, поэтому определение активности каталазы используют как метод обнаружения маститного молока. Психротрофные и гнилостные бактерии обладают высокой каталазной активностью, поэтому активность каталазы используется в качестве теста при определении качественного и количественного состава микрофлоры молока.



– **пероксид-дисмутаза** является антиокислителем липидов молока, т.к. катализирует реакцию утилизации супероксид анионов ( $\text{O}_2^-$ ).

**ТРАНСФЕРАЗЫ** катализируют реакции переноса той или иной химической группы с одного соединения на другое. В молоке их ~20: амино-, фосфо-, гликозил- и др. трансферазы.

Контрольные вопросы:

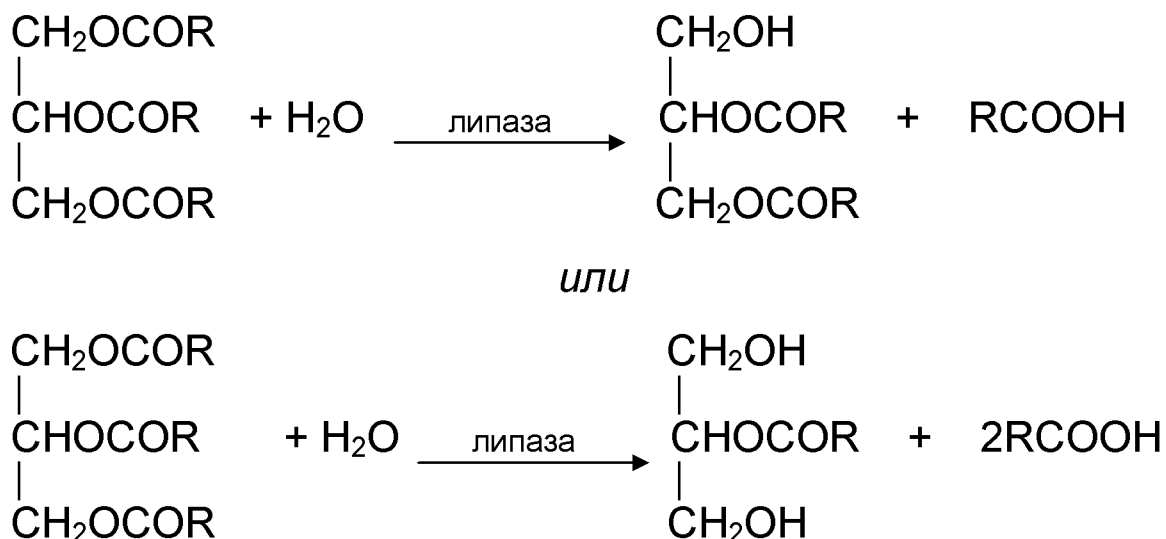
1. Ферменты и их значение. Классификация.
2. Источники ферментов в молоке и молочных продуктах.
3. Оксидоредуктазы и трансферазы молока.

## Лекция 10. ГИДРОЛАЗЫ, ЛИАЗЫ, ИЗОМЕРАЗЫ И ЛИГАЗЫ МОЛОКА

**ГИДРОЛАЗЫ** – важнейшие ферменты, катализируют гидролиз основных компонентов молока – липидов, углеводов, белков. В молоке содержится примерно 40 гидролаз: **эстеразы, гликозидазы, пептидгидролазы**.

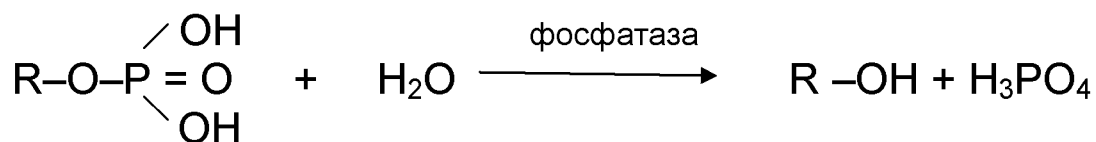
– эстеразы действуют на сложноэфирные связи и в зависимости от вида соединения, на которое они действуют, делятся на: а) гидролазы эфиров карбоновых кислот; б) гидролазы фосфомоноэфиров; в) гидролазы фосфодиэфиров и т.д.

а) карбоксил-, арил-, холинэстеразы и липазы нативного и микробного происхождения. Нативная липаза в основном связана с казеином (плазменная) и только 10% - с иммуноглобулинами и оболочкой жировых шариков (мембранная). Нативной липазе идентична липопротеидлипаза. Липазы микроорганизмов являются в основном экзоферментами и более активными, чем липазы нативные. Липазы катализируют гидролиз триглицеридов молочного жира, причем обладают позиционной специфичностью, например, отщепляют жирные кислоты преимущественно в первом и третьем положениях:



В результате гидролиза жира выделяются низкомолекулярные жирные кислоты и молоко прогоркает. В некоторых сырах (рокфор, камамбер и др.) липазы плесневых грибов обеспечивают специфический вкус и аромат (острый, перечный).

б) щелочная и кислая фосфатазы имеют в основном нативное происхождение. До 60% щелочной фосфатазы связано с оболочками жировых шариков, остальное количество – с белками. Кислая фосфатаза связана в основном с альбуминовой фракцией, менее активна, чем щелочная. Ферменты катализируют гидролиз большого числа различных эфиров фосфорной кислоты с образованием неорганического фосфата:



Щелочная фосфатаза полностью инактивируется при 72-74°C, это свойство легло в основу метода контроля эффективности пастеризации молока и сливок (фосфатазная проба).

в) рибонуклеаза нативная – гидролаза фосфодиэфиров. Катализирует гидролиз рибонуклеиновых кислот, в том числе входящих в состав оболочек жировых шариков, что может явиться причиной снижения стабильности жировой фазы;

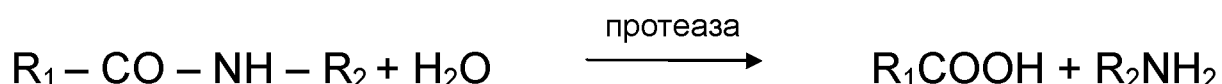
– гликозидазы катализируют гидролиз о-гликозильных соединений.

α- и β-амилазы – нативные ферменты, связаны с β-лактоглобулином. α-Амилаза постоянно присутствует в молоке, β-амилаза – реже. Ферменты катализируют расщепление крахмала до декстринов и мальтозы.

Лизоцим вместе с другими веществами обуславливает бактерицидные свойства молока. Катализирует гидролиз полисахаридных цепей пектидгликанового слоя клеточной оболочки бактерий, вызывая лизис клетки. Различают следующие типы лизоцима: М, М<sub>ж</sub>, Т, М<sub>з</sub>, О и Т. Лактобактерии менее чувствительны к лизоциму, чем посторонние микроорганизмы.

β-D-галактозидаза (лактаза) катализирует реакцию гидролитического расщепления лактозы на составляющие её моносахариды: глюкозу и галактозу – начальную стадию гликолиза. После ряда превращений образуется пируват – основной метаболит обмена веществ в микроорганизмах, имеет в основном микробное происхождение;

– пептидгидролазы (протеазы) молока разнообразны и имеют нативное и бактериальное происхождение. Протеазы действуют на пептидные связи белков, в основном α<sub>s1</sub>- и β-казеина:



В молоке обнаружены две аминопептидазы, две нативные щелочные и одна кислая протеиназы. В молоке всегда имеются и микробные протеазы (микрококки, гнилостные), которые могут вызвать различные пороки вкуса молока и мо-

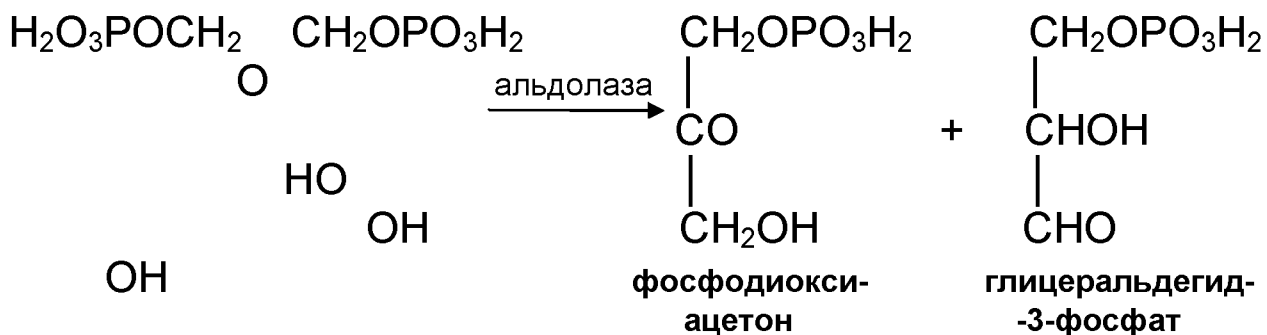
лочных продуктов. Микрофлора заквасок продуцирует кислые протеиназы, имеющие важное значение при выработке кисломолочных продуктов и сыров. Сычужный фермент, используемый при производстве творога и сыров, содержит кислые протеиназы – химозин (ренин) и пепсин – и обладает молоко-свертывающей, протеолитической и пептидазной активностью.

**ЛИАЗЫ** катализируют расщепление различных веществ в реакциях, не являющихся гидролитическими или окислительно-восстановительными, могут быть нативными и бактериальными. Среди них: карбокси-лиазы (катализирующие отщепление COOH-групп), альдегид-лиазы (катализирующие разрыв C–C связей), гидро-лиазы (катализирующие разрыв C–O связей).

– **карбокси-лиазы**, к ним относятся пируватдекарбоксилаза, катализирующая реакцию декарбоксилирования пирувиновой кислоты; декарбоксилаза аминокислот, продуцируемая гнилостными бактериями. При декарбоксилировании аминокислот образуются амины с неприятным запахом, снижающие ценность молока:



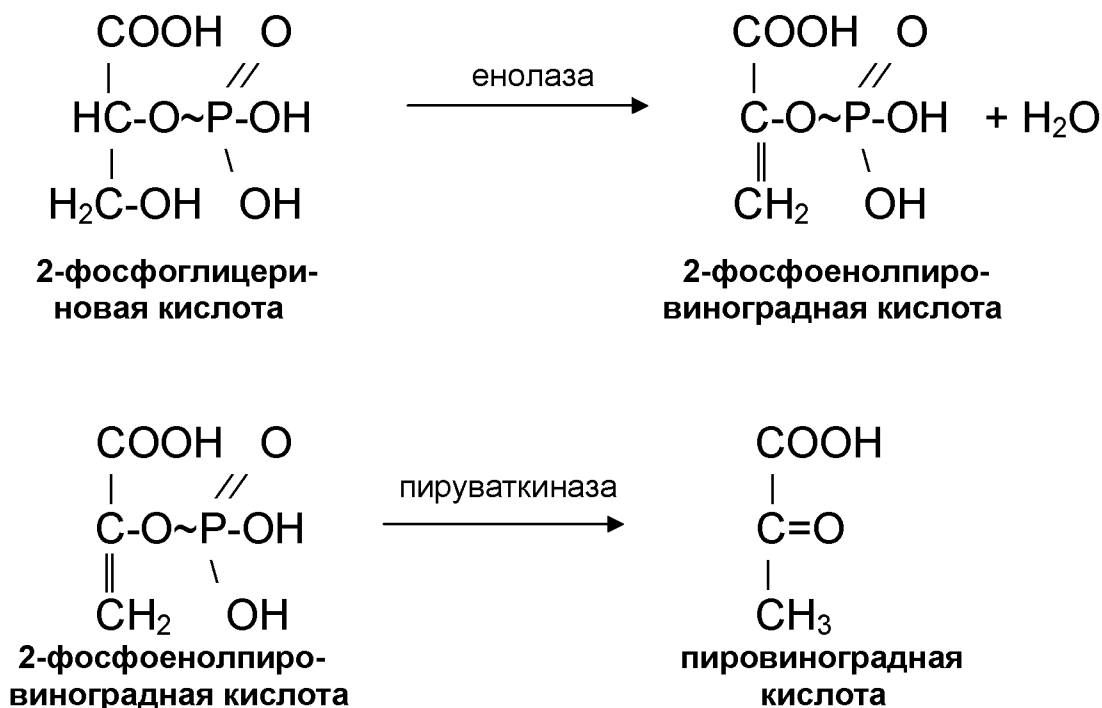
– **альдегид-лиазы**, к которым относится фруктозодифосфатальдолоаза бактериального происхождения, катализирующая расщепление фруктозо-1,6-дифосфата на 2 фосфотриозы (одна из стадий молочнокислого брожения):



– **гидро-лиазы**: карбонат-дегидратаза, енолаза, катализирующая ключевую реакцию в процессе гликолиза в молоке: дегидратацию 2-фосфоглицериновой кислоты. Образующаяся

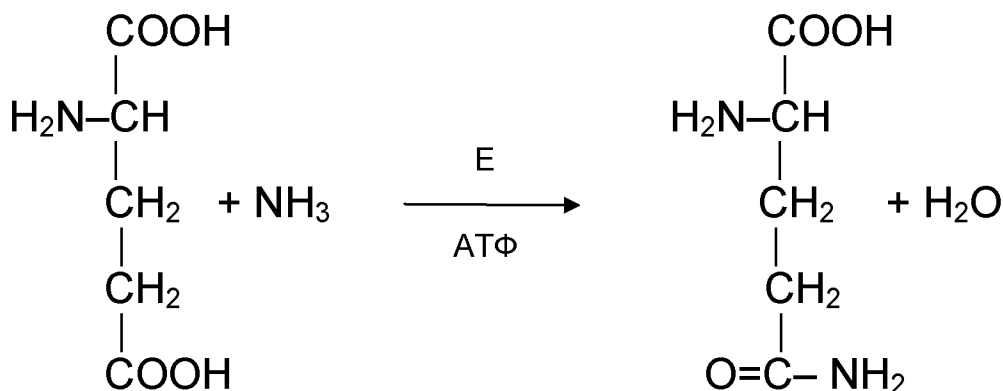


2-фосфоенолпировиноградная кислота под действием пируваткиназы превращается в пировиноградную кислоту.



**ИЗОМЕРАЗЫ** катализируют взаимные превращения изомерных форм, играют важную роль в обмене веществ и при брожении лактозы: УДФ-глюкоза-4-эпимераза, глюкозофосфатизомераза, триозофосфатизомераза, белок-дисульфидизомераза.

**ЛИГАЗЫ** (синтетазы) катализируют соединение двух молекул, являются нативными ферментами. Глутамилсинтетаза катализирует синтез L-глутамина из L-глутаминовой кислоты и  $\text{NH}_3$ :



Контрольные вопросы:

1. Гидролазы – важнейшие ферменты молока.
2. Лиазы в молоке.

3. Изомеразы – ферменты брожения лактозы.
4. Лигаза молока.

## **Лекция 11. УГЛЕВОДЫ МОЛОКА. РОЛЬ УГЛЕВОДОВ В ОРГАНИЗМЕ**

Углеводы – исключительно важные соединения, являющиеся для человека основным источником энергии. Окисление 1 г углеводов в организме дает 4 ккал энергии.

Источники углеводов в питании – растения, в которых углеводы составляют 80-90% сухой массы, образуются они в результате фотосинтеза.

Углеводы для человека не только источник энергии, но и пластический материал, входящий в состав тканей и жидкостей.

Углеводы также выполняют регуляторную функцию, а именно, противодействуют накоплению кетоновых тел при окислении жиров.

Ощущение сладкого, воспринимаемое рецепторами языка, тонизирует центральную нервную систему.

Некоторые углеводы выполняют специализированные функции, например, гепарин предотвращает свертывание крови в сосудах, гиалуроновая кислота препятствует проникновению бактерий через клеточную оболочку и т.д.

Чрезвычайно важна защитная функция углеводов, например, глюкуроновая кислота соединяется с некоторыми токсинами и выводит их с мочой. Клетчатка и др. пищевые волокна адсорбируют в кишечнике стерилы, в т.ч. холестерин, микробные токсины и выводят их из организма, являются регуляторами перистальтики кишечника. Пектиновые вещества, кроме того, связывают и выводят из организма тяжелые и радиоактивные металлы.

В состав пищевых продуктов входят 3 группы углеводов: моносахариды (глюкоза, фруктоза), олигосахариды (ди- и трисахариды), полисахариды (крахмал, клетчатка, пектиновые вещества).

Потребность в углеводах определяется величиной энергетических затрат человека: чем интенсивнее физическая нагрузка, тем больше углеводов нужно организму. Средняя потребность в углеводах – 400-500 г/сут, в том числе – 350-400 г

крахмала, 50-100 г моно- и дисахаридов, 25 г целлюлозы и пектиновых веществ.

Неумеренное потребление сахара способствует кариесу зубов, поддерживает воспалительные процессы, способствует аллергизации организма.

Рекомендованная норма потребления углеводов должна быть снижена при сахарном диабете, ожирении, аллергиях, воспалительных процессах, а также для пожилых людей и лиц, не занятых физическим трудом. При этом особенно важно ограничить потребление рафинированных или так называемых «незащищенных» углеводов, которые освобождены от составных частей, таких как целлюлоза, витамины, минеральные вещества. Источники рафинированных углеводов – сахар, кондитерские изделия, изделия из муки высшего сорта.

Для людей, не занятых физическим трудом, оптимальное соотношение в рационе белков, жиров и углеводов должно быть 1:1:4; для людей, занятых физическим трудом – 1:1:5; для лиц, занятых умственным трудом – 1:0,8:3.

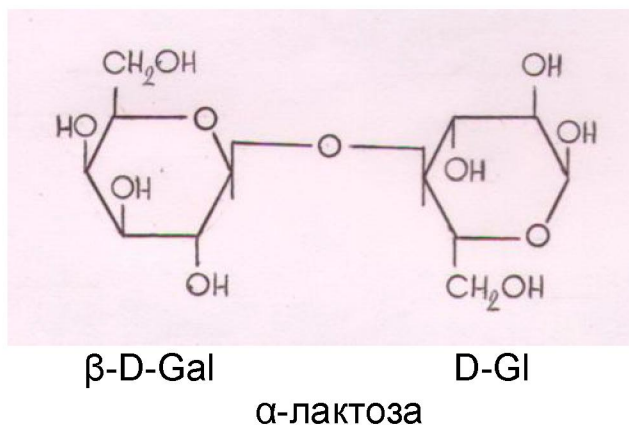
В пищевых рационах жителей экономически развитых стран преобладают рафинированные продукты, в значительной степени лишенные пищевых волокон (целлюлоза, пектин, лигнин). В результате ослабляется моторика толстого кишечника; застой шлаков приводит к развитию геморроя, изменению состава микрофлоры кишечника, ухудшению биосинтеза витаминов, увеличению образования токсичных, в том числе канцерогенных продуктов, повышению их всасывания в кровь; кроме того, недостаток пищевых волокон способствует преждевременному старению, развитию ожирения, сахарного диабета, сердечно-сосудистых заболеваний, холецистита, рака кишечника.

В молоке содержатся моносахариды (манноза, фруктоза, глюкоза, галактоза и др.) и их производные (аминосахара, фосфаты сахаров, дезоксисахара и др.), а также дисахарид – лактоза (молочный сахар) и более сложные олигосахариды (в виде следов).

**Лактоза** – основной углевод молока (90% углеводов молока), хорошо усваивается (98%), присутствует во всех молочных продуктах. На нее приходится ~30% энергетической ценности молока. Лактоза является дисахаридом и при гидролизе распадается на D-глюкозу и D-галактозу. Глюкоза явля-

ется основой для синтеза гликогена – запасного углевода организма новорожденного, а галактоза необходима для образования ганглиозидов мозга. Лактоза и др. олигосахариды молока играют огромную физиологическую роль. Обладая бифидогенными свойствами, они нормализуют микрофлору кишечника новорожденного. Важную роль выполняют соединения углеводов с белками и липидами. Лактоза служит исходным веществом при молочнокислом брожении, протекающем в процессе выработки кисломолочных продуктов, сыров; влияет на вкус и цвет молочных продуктов, при выработке которых использовалась высокотемпературная обработка.

D-глюкоза и D-галактоза в лактозе соединены через альдегидную группу D-галактозы. D-галактоза находится в  $\beta$ -форме. В зависимости от пространственной конфигурации полуацетального гидроксила различают  $\alpha$ - и  $\beta$ -лактозу (основные формы):



Кроме них есть еще 3 формы:  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$ -лактозы. Гидратная  $\alpha$ -лактоза наиболее устойчива.

В молоке лактоза находится в свободном и связанном с белками состоянии.

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКТОЗЫ.** Лактоза вступает в реакции со многими веществами. Относится к классу активных (редуцирующих, восстанавливающих) углеводов, обладает слабыми кислотными свойствами. Лактоза вступает в реакции присоединения, замещения, окисления и др. Химические реакции происходят, прежде всего, по месту функциональных групп лактозы: альдегидная, гидроксильная группы, эфирный мостик.

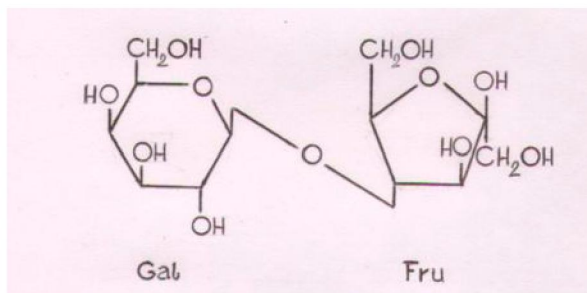
Chemical reaction showing the mutarose isomerization of  $\alpha$ -D-glucopyranose to  $\beta$ -D-glucopyranose.

**Присоединение.** Альдегидная группа лактозы вступает в реакцию с гидроксиламином и замещенными гидразинами (с



азотистыми основаниями) с образованием производных с характерными свойствами.

**Щелочная изомеризация.** Под действием слабых растворов щелочей лактоза превращается в более сладкую лактулозу.



Лактулоза

4-O-β-D-галактопиранозил-D-фруктоза

Среди продуктов щелочного распада лактозы также обнаружены янтарная, муравьиная, молочная, сахариновые кислоты, D-галактоза, формальдегид и пировиноградный альдегид.

**Дегидратация и пиролиз.** При нагревании лактозы в виде раствора и в твердом состоянии происходят потемнение, изменение вкуса, что ведет к ухудшению качества молочных продуктов. Степень распада зависит от pH. В щелочных растворах распад лактозы происходит быстрее и легче, чем в кислотах.

В результате дегидратации ( $-3\text{H}_2\text{O}$ ) при нагревании в кислом растворе лактоза превращается в оксиметилфурфурол, обуславливающий потемнение.

**Меланоидинообразование.** Нагревание растворов лактозы с аммиаком и аминами приводит к легкому побурению, т.к. образуются в результате реакции Майара сначала N-гликозиды, а затем вещества темного цвета с явно выраженным привкусом карамелизации – меланоидины (melanos – черный – греч.). Этот процесс происходит при высокотемпературной обработке (стерилизации, топлении молока) между лактозой, белками и аминокислотами.

Контрольные вопросы:

1. Роль углеводов в питании человека.
2. Углеводы молока.
3. Химические свойства лактозы.

## **Лекция 12. ВИДЫ БРОЖЕНИЯ МОЛОЧНОГО САХАРА**

**Брожение.** Ферментативный гидролиз и глубокий распад (брожение) лактозы происходит в молоке и сыворотке под воздействием ферментов дрожжей, молочнокислых и других бактерий. В зависимости от конечных продуктов распада различают: молочнокислое, спиртовое, пропионовокислое, уксуснокислое, маслянокислое и др. виды брожения. Продукты брожения могут оказывать и положительное, и отрицательное влияние на качество молочных продуктов. В молочной промышленности регулируемое брожение лактозы является важным технологическим процессом, от которого зависит качество кисломолочных продуктов, сыров, кисло-сливочного масла.

Начальным этапом всех видов брожения является расщепление лактозы на глюкозу и галактозу под действием лактазы ( $\beta$ -галактозидазы). Далее брожению подвергается глюкоза, а галактоза не сбраживается сама по себе, а переходит в галактозо-1-фосфат, затем в глюкозо-1-фосфат, затем в глюкозо-6-фосфат и в таком виде включается в схему превращения глюкозы.

Все типы брожения до образования пировиноградной кислоты идут с получением одних и тех же промежуточных продуктов по пути Эмбдена-Мейергофа (гликолитический путь). Пировиноградная кислота является метаболитом, имеющим основополагающее значение в обмене веществ, главным образом в гликолизе. Дальнейшие превращения пировиноградной кислоты определяются видом микроорганизмов и условиями среды.

**Молочнокислое брожение** – основной вид брожения при выработке заквасок, кисломолочных продуктов, сыров. Вызывается молочнокислыми бактериями – лактобактериями (лактококками и лактобациллами).

Лактобактерии, используемые для осуществления направленного гликолиза в молочной промышленности, подразделяют на гомоферментативные и гетероферментативные, а вызываемые ими процессы соответственно называются гомо- и гетероферментативным молочнокислым брожением.

Четкой границы между этими группами микроорганизмов нет. Некоторые гомоферментативные лактобактерии могут синтезировать ароматические вещества.

Гомоферментативное брожение изучено достаточно подробно, конечным продуктом является, главным образом, молочная кислота (>90%) и лишь незначительное количество побочных продуктов. К **гомоферментативным лактобактериям** относятся мезофильные и термофильные лактококки (прежнее название – молочнокислые стрептококки): *Lac. lactis* subsp. *lactis*, *Lac. lactis* subsp. *cremoris*, *Str. thermophilus* и др., а также лактобациллы (термофильные и мезофильные): *Lbs. delbrueckii* ssp. *bulgaricus*, *Lbs. acidophilus*, *Lbs. rhamnosus* и др.

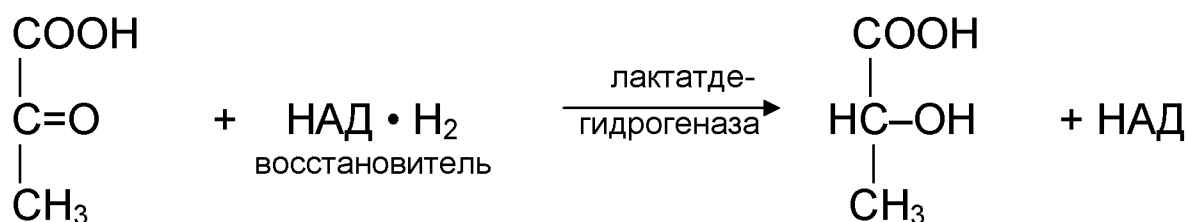
К **гетероферментативным лактобактериям** относятся шаровидные *Lac. lactis* subsp. *lactis* (biovar. *acetoinicus*), *Lac. lactis* subsp. *lactis* (biovar. *diacetylactis*), *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *dextranicum*, *Leuc. citrovorum*, а также палочковидные *Lbm. brevis*,  $\beta$ -бактерии и др. Эти бактерии около 50% глюкозы превращают в молочную кислоту, а остаток – в этиловый спирт, уксусную кислоту,  $\text{CO}_2$ , диацетил, ацетоин.

**Гомоферментативное** молочнокислое брожение протекает по гликолитическому пути в несколько стадий с образованием в качестве основного промежуточного продукта пирувата.

На I стадии с участием ферментов и АТФ глюкоза через ряд превращений расщепляется с помощью альдолазы на 2 фосфотриозы: дигидроксиацетонфосфат и глицеринальдегид-3-фосфат.

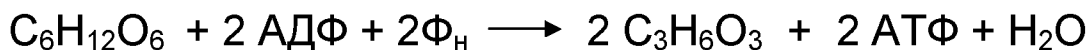
На II стадии последняя фосфотриоза также через ряд превращений преобразуется в пировиноградную кислоту.

На III стадии (заключительной) пировиноградная кислота восстанавливается до молочной кислоты под действием лактатдегидрогеназы.





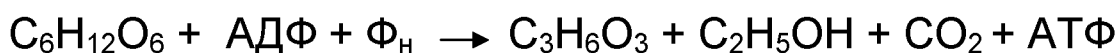
Суммарное уравнение гомоферментативного молочнокислого брожения:



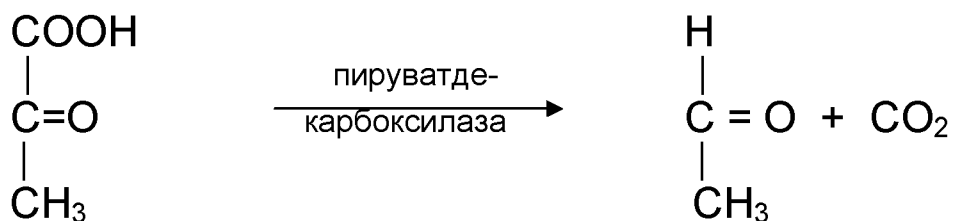
(где  $\Phi_{\text{H}}$  – фосфат неорганический)

Молочная кислота может быть не единственным продуктом брожения. В качестве побочных продуктов в небольших количествах могут образоваться летучие и нелетучие органические кислоты, глицерин, спирты, ацетон, ацетоин, диацетил, бутиленгликоль и др.

**Гетероферментативное** молочнокислое брожение происходит по пентозофосфатному пути, т.к. у гетероферментативных лактококков отсутствует фермент альдолаза, расщепляющая фруктозо-1,6-дифосфат на 2 триозофосфата. В ходе этой реакции из каждого моля Gl образуется моль молочной кислоты, моль этанола и  $\text{CO}_2$ :

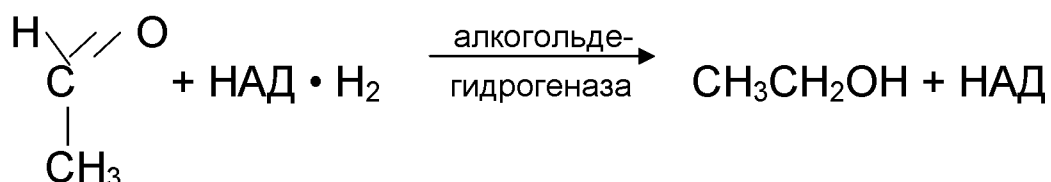


**Спиртовое брожение** протекает в кисломолочных продуктах, вырабатываемых с применением заквасок, в состав микрофлоры которых входят дрожжи: кефир, кумыс, курунга, айран, ацидофильно-дрожжевое молоко и др. Дрожжи: *Sacch.cerevisiae*, *Sacch.fragilis* и др. Они сбраживают глюкозу с образованием этанола и  $\text{CO}_2$ . Первая стадия спиртового брожения происходит по гликолитическому пути с образованием пирувата, как при гомоферментативном молочнокислом брожении. Затем пируват-декарбоксилаза отщепляет от пирувата  $\text{CO}_2$  с образованием уксусного альдегида:



$\text{CO}_2$  способствует формированию освежающего вкуса, а ацетальдегид усиливает аромат продукта.

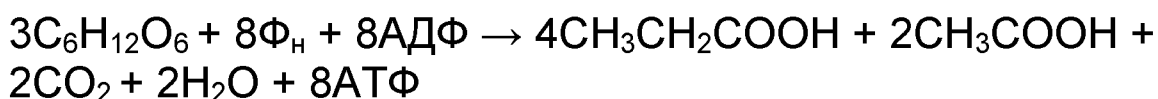
На последней стадии НАД •  $\text{H}_2$  с помощью алкогольдегидрогеназы гидрирует альдегид в этанол:



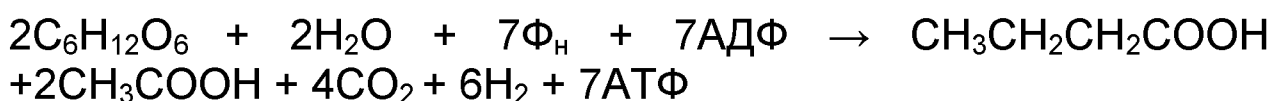
В небольших количествах могут образовываться другие спирты, кислоты (уксусная, пропионовая, янтарная), а также ацетоин и диацетил.

**Пропионовокислое брожение** происходит под действием пропионовокислых бактерий (*Propionibacterium*), которые глюкозу или молочную кислоту превращают в пропионовую и уксусную кислоты. Процесс имеет важное значение при выработке сыров типа швейцарского.

Суммарная реакция этого брожения:

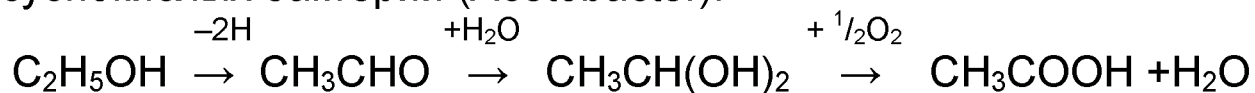


**Маслянокислое брожение** происходит под действием маслянокислых бактерий (*Cl. butyricum* и др.), которые глюкозу или молочную кислоту превращают в масляную и уксусную:



Этот тип брожения крайне нежелателен в молочной промышленности, т.к. образуются продукты с резким неприятным запахом, а также большое количество газов, которые вызывают в сырах позднее вспучивание.

**Уксуснокислое брожение** протекает под действием уксуснокислых бактерий (*Acetobacter*):



Такой вид брожения имеет место при выработке кефира:

Контрольные вопросы:

1. Виды молочнокислого брожения и микрофлора, вызывающая такое брожение.
2. Химизм гомо- и гетеро-ферментативного молочнокислого брожения.
3. Спиртовое брожение и его значение при выработке молочных продуктов.
4. Пропионовокислое и уксуснокислое брожение.
5. Маслянокислое брожение. Химизм. Возбудители.

### **Лекция 13. ЛИПИДЫ МОЛОКА**

Липиды молока представлены молочным жиром и жироподобными веществами: фосфолипидами, стеринами и др. Молочный жир, как и другие пищевые жиры, прежде всего, богатый источник энергии: при окислении в организме 1 г жира выделяется 9 ккал энергии. Велико также значение молочного жира в пластических, восстановительных и других процессах жизнедеятельности.

Пищевая ценность молочного жира определяется легкостью усваивания в организме человека (98%) благодаря относительно низкой температуре плавления (28-31°C), а также высокой дисперсности (диаметр жировых шариков равен 2-6 мкм), вследствие чего молочный жир проникает в клетки организма без предварительного расщепления.

Биологическая ценность молочного жира обусловлена: а) наличием фосфолипидов, участвующих в синтезе белка и составляющих основную массу липидов мозга; б) наличием полиненасыщенных жирных кислот (линолевой, линоленовой, арахидоновой), которые являются незаменимыми жирными кислотами и называются также витамином F. Они участвуют во внутриклеточном обмене, регулируют уровень холестерина в крови, повышают эластичность сосудов, участвуют в синтезе простагландинов (гормоны), однако их в молочном жире мало. Арахидоновой кислоты нет в растительных маслах. Арахидоновая кислота синтезируется организмом из линолевой, которой много в растительном масле, прежде всего в подсолнечном; в) наличием значительных количеств жирорастворимых витаминов (А, Д, Е, К).

Биологическая ценность молочного жира снижена присутствием холестерина, который, как известно, вызывает склеротические изменения кровеносных сосудов.

Потребность человека в жире зависит от возраста, веса, характера трудовой деятельности. Людям среднего возраста достаточно получать ежедневно по 1,5 г жира на кг собственного веса; пожилым следует снизить до 1 г/кг веса, т.е. потреблять не более 70-80 г жира в сутки, включая и тот, который идет на приготовление пищи и содержится в других продуктах.

При всех положительных качествах молочный жир не может быть единственным в рационе, необходимо разумное сочетание растительных и животных жиров (70% животных жиров и 30% растительных жиров).

В молоке жир находится в виде шариков со средним диаметром 2-6 мкм, которые образуют с плазмой эмульсию типа «масло в воде» (м/в). Жировые шарики окружены адсорбционной оболочкой, состоящей из фосфолипидов, белков, гликопротеидов, триглицеридов, холестерина, цереброзидов, каротина, витамина А и др. Она также содержит ряд ферментов и микроэлементы (Cu, Fe, Mo, Zn, Ca, Mg и др.). Существует несколько моделей структуры оболочки жировых шариков, однако окончательного ответа еще нет. На рис.5 представлена модель строения оболочки жирового шарика по В. Своупу и Дж. Бруннеру.

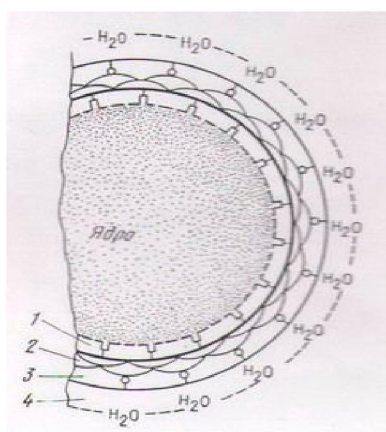
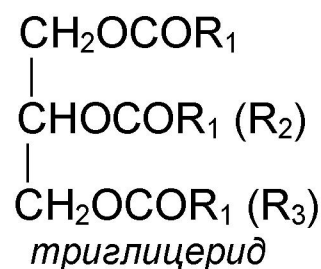
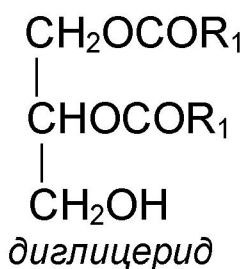
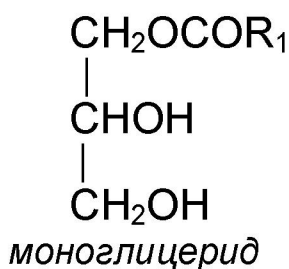


Рисунок 5. Модель строения оболочки жирового шарика по В. Своупу и Дж. Бруннеру: 1 – слой высокоплавких глицеридов; 2 - внутренний белковый слой; 3 – наружный слой, состоящий из фосфолипиднобелковых комплексов; 4 – гидратный слой.

Как вещество биологического происхождения, молочный жир представляет собой сложную смесь нескольких компонентов. Основными компонентами являются триглицериды, составляющие до 99% от массы молочного жира. Моно- и диглицериды присутствуют в незначительных количествах.

Глицериды – это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и монокарбоновых кислот:



Кислоты, входящие в состав глицеридов, оказывают значительное влияние на их свойства. Триглицериды (а их в молочном жире несколько тысяч), главным образом, разнокислотные, поэтому жир имеет относительно низкую температуру плавления и однородную консистенцию. В 1,3-положениях триглицеридов молочного жира преобладают стеариновая, олеиновая и низкомолекулярные жирные кислоты  $C_4-C_{10}$ , во 2-м положении – лауриновая, миристиновая, пальмитиновая. Большая часть жирных кислот имеет четное число C-атомов и прямую цепь.

В зависимости от природы жирных кислот различают несколько типов триглицеридов:

- тринасыщенные ( $C_3$ )
- динасыщенно-мононенасыщенные ( $C_2H$ )
- мононасыщенно-диненасыщенные ( $CH_2$ )
- триненасыщенные ( $H_3$ )

От их состава, структуры и соотношения зависят температура плавления, температура отвердевания и т.д.

Содержание отдельных жирных кислот сильно колеблется, особенно в зависимости от сезона года, что связано с рационом. В зимнее время достигает максимума содержание насыщенных жирных кислот (77%), в летнее время их минимальное количество (58%). Насыщенные жирные кислоты определяют консистенцию жира, вкус, способность к плавлению. Низкомолекулярные жирные кислоты обуславливают запах и вкус молочного жира.

Гораздо большее влияние на свойства молочного жира оказывают ненасыщенные жирные кислоты в составе триглицеридов. Наличие двойной связи обуславливает легкость окисления кислородом, способность реагировать с галогенами и т.д.

**Физические свойства** молочного жира зависят от вида жирных кислот в триглицеридах и полиморфных форм кристаллов жира. Триглицериды, содержащие ненасыщенные низкомолекулярные жирные кислоты, имеют более низкую температуру плавления, чем триглицериды с насыщенными высокомолекулярными жирными кислотами. Температура плавления молочного жира равна 28-40°C и зависит от его состава, способа охлаждения и величины кристаллов. Триглицериды при отвердевании кристаллизуются в кристаллы раз-

нообразной формы, причем они могут переходить из одной формы в другую – явление полиморфизма. В молочном жире обнаружены 3 кристаллические формы –  $\alpha$ - (стержень),  $\beta$ - (кресло) и  $\beta'$ - (вилка), причем стабильность кристаллических форм повышается именно в таком порядке  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \beta'$ .

Плотность молочного жира при 20°C равна 930-933 кг/м<sup>3</sup>.

Контрольные вопросы:

1. Липиды молока, их пищевая и биологическая ценность.
2. Состав липидов молока.
3. Строение оболочки жирового шарика.
4. Физические свойства молочного жира.

## Лекция 14. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОЧНОГО ЖИРА

Химические свойства молочного жира определяются составом, структурой и расположением жирных кислот в молекулах триглицеридов. Для характеристики свойств жиров служат химические числа (константы): число омыления, йодное число, число Рейхерта-Мейссля, число Поленске, кислотное число, перекисное число.

Число омыления изменяется в пределах 220÷234 и показывает сколько миллиграммов КОН требуется для омыления глицеридов и нейтрализации свободных жирных кислот, входящих в состав 1 г жира. Высокое число свидетельствует о высоком содержании низкомолекулярных жирных кислот.

Йодное число (25÷40) показывает содержание ненасыщенных жирных кислот в жире и выражается в г йода, присоединяющегося к 100 г жира. Йодное число зависит от ряда факторов, в частности летом повышается, зимой – понижается.

Число Рейхерта-Мейссля равно количеству миллилитров 0,1н щелочного раствора, которое требуется для нейтрализации водорастворимых жирных кислот (масляной и капроновой), отогнанных из 5 г жира. Его величина в молочном жире равна 17÷35 (20÷32 др. данные), что на порядок выше этого показателя для других жиров, поэтому это число может служить для оценки натуральности молочного жира.

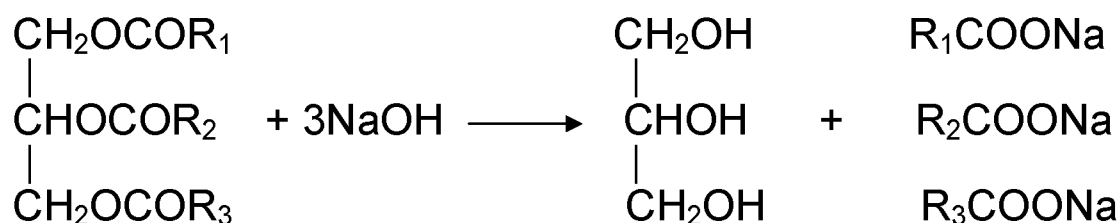
Число Поленске характеризует количество летучих, но не растворяющихся в воде жирных кислот (каприловая, каприновая, лауриновая) в 5 г жира. Выражается количеством

мл 0,1н NaOH. Изменяется в пределах 2,5÷3,5 (по другим данным 1,9÷5).

Кислотное число показывает количество мг KOH, расходуемое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Кислотное число молочного жира свежего сливочного масла равно 0,2-1,0. Увеличение кислотного числа свидетельствует о гидролитическом распаде триглицеридов.

Из химических свойств триглицеридов нас интересуют, прежде всего, те, которые могут привести к химическим изменениям молочного жира в процессе производства и хранения молочных продуктов: гидролиз (называемый также омылением) и окислительные процессы.

Гидролиз – типичная реакция сложных эфиров. В результате щелочного омыления образуются соли жирных кислот и глицерин:



При ферментативном гидролизе образуются свободные жирные кислоты и глицерин.

Низкомолекулярные жирные кислоты имеют резко выраженный вкус и вызывают появление в жире при длительном хранении прогорклого запаха и вкуса.

Окисление жира характеризуется глубокими изменениями состава и образованием перекисей, альдегидов, кетонов, оксикислот, эфиров и др. соединений, влияющих на вкус молочного жира. Окисление протекает в присутствии O<sub>2</sub>, при повышенных температурах, световом облучении, наличии катализаторов, например, ионов тяжелых металлов.

Процесс окисления, в результате которого образуются вещества, придающие специфический резкий вкус и запах, называется прогорканием.

Осаливание характеризуется появлением специфического соляного привкуса, повышением температуры плавления и обесцвечиванием жира. Это происходит в результате образования оксикислот под действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, процесс усили-

**Вещества, сопутствующие глицеридам:** стерины, углеводороды, жирорастворимые витамины и каротиноиды (будут рассмотрены в разделе «Витамины»), свободные жирные кислоты, гидро- и кетоксикислоты. Они в основном растворены в жире, частично входят в состав липидов оболочек жировых шариков и находятся в плазме.

CC(C)CC(C)C1CCC2C1CCC3=C(C)CC(O)CCC32

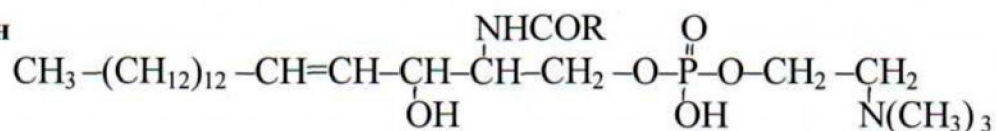
Количество свободных жирных кислот, не входящих в состав глицеридов, увеличивается при гидролизе жира, поэтому по количеству жирных кислот судят о свежести молочного жира, масла.

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{-O-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array}\text{-R}_1 \\
 | \\
 \text{CH-O-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array}\text{-R}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{-O-P}\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \end{array}\text{=O} \\
 \diagdown \\
 \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_3
 \end{array}$$

**Лецитин**



#### Сфингомиелин



Содержание их в молоке достигает 0,03-0,05%, большая часть входит в состав оболочки жировых шариков. Фосфатиды являются хорошими эмульгаторами, тем самым они стабилизируют эмульсию жира в молоке. Фосфатиды необходимы для построения костной и нервной тканей, поэтому обязательно должны поступать с пищей. В сухих молочных продуктах и сливочном масле фосфатиды являются антиокислителями, а во влагосодержащих молочных продуктах – наоборот, катализируют окисление.

При сепарировании фосфатиды остаются в сливках, а при выработке масла – переходят в основном в пахту.

Контрольные вопросы:

1. Числа молочного жира.
2. Химические свойства молочного жира.
3. Вещества, сопутствующие молочному жиру.

### Лекция 15. ВИТАМИНЫ МОЛОКА

Витамины относятся к группе незаменимых нутриентов органической природы, которые необходимы в небольших количествах для обеспечения обмена веществ в организме. Витамины должны постоянно поступать с пищей, т.к. они не синтезируются в организме и лишь немногие депонируются в тканях. Недостаток витаминов вызывает различные заболевания, снижает сопротивляемость организма и жизненный тонус.

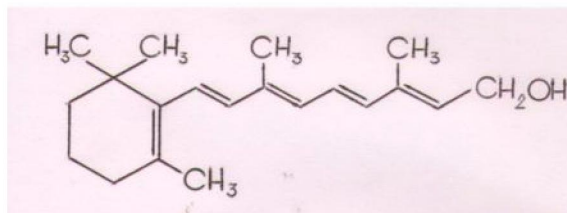
В молоке имеются все жизненно важные витамины, а также провитамины (каротин) и витаминоподобные вещества. Особенно много в молоке витамина В<sub>2</sub>. 1 л коровьего молока может удовлетворить суточную потребность человека в витаминах В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>12</sub>, пантотеновой и никотиновой кислотах.

Содержание витаминов в сыром молоке зависит от рациона кормления, времени года, физиологического состояния, породы животных и т.д.

Различают жирорастворимые и водорастворимые витамины, причем первые преобладают в сливках, масле, пахте, а вторые – в свежем обезжиренном молоке.

**Жирорастворимые витамины:** А, D, E, K, F.

- **витамин А и каротиноиды** (провитамины А). Молоко в основном содержит витамин А (ретинол) в количестве 0,04-1 мг/кг:



Много ретинола в молозиве и в первый месяц лактации. Наиболее богато витамином А и каротиноидами летнее молоко, когда животные поедают зеленый корм.

- **витамины группы D** (D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> и др.) – кальциферолы; основной представитель – витамин D<sub>3</sub>, его в молоке 0,34-1,5 мкг/кг, летом выше, чем зимой, в 5-8 раз.

- **витамин E** (токоферолы – α-, β-, γ-, σ- и др.), главный компонент – α-токоферол (0,2-1,9 мг/кг), является антиоксидантом, предотвращающим окисление липидов, витамина А и β-каротина.

- **витамин K** (филлохинон) содержится в незначительных количествах (30-40 мкг/кг) в виде витаминов K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>.

- **витамин F** – группа незаменимых жирных кислот (ПНЖК: линолевая, линоленовая, арахидоновая), причем активность последней в ~10 раз выше активности первых двух. Арахидоновая кислота встречается только в животных жирах. Линолевой и линоленовой кислот много в растительных маслах, в организме человека они превращаются в арахидоновую.

**Водорастворимые витамины.** Для молочной промышленности основной интерес представляют витамины B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> и аскорбиновая кислота.

- **Тиамин** (витамин B<sub>1</sub>) содержится в молоке в свободном и связанном виде (с белком) в количестве 0,2-0,8 мг/кг. Стимулирует развитие молочнокислых бактерий.

- **Рибофлавин** (витамин B<sub>2</sub>) флуоресцирует характерным желто-зеленым цветом и обуславливает цвет молочной сыворотки. Молоко и молочные продукты являются основным источником этого витамина. Содержание его в молоке колеблется от 1 до 2,8 мг/кг, в молозиве – в 3-4 раза больше.

- **Пантотеновая кислота** (витамин В<sub>3</sub>) входит в состав кофермента А, принимающего участие в синтезе разнообразных веществ в растительных и животных организмах. Для дрожжей, пропионовокислых бактерий и лактобактерий является фактором роста. В молоке содержится 2-3,8 мг/кг витамина В<sub>3</sub>.

- **Пиридоксин** (витамин В<sub>6</sub>) входит в состав ферментов, устойчив к нагреванию, большая часть витамина В<sub>6</sub> находится в молоке в свободной форме. Содержание находится в пределах 0,1-5,5 мг/кг.

- **Кобаламин** (витамин В<sub>12</sub>) содержится в молоке в количестве 2,2-5,9 мг/кг, большая часть связана с белком, устойчив при нагревании при pH 4-6.

- **Фолиевая кислота** (фолацин или витамин В<sub>9</sub>), содержится в молоке в количестве 0,004-2,6 мг/кг, фактор роста для многих микроорганизмов.

- **Ниацин** (никотиновая кислота, витамин РР). Один из наиболее устойчивых витаминов. В молоке мало ниацина (0,8-2,4 мг/кг), но в организме человека триптофан молочного белка превращается в витамин РР.

- **Биотин** (витамин Н) необходим для развития дрожжей и лактобактерий. В молоке биотина 0,02-0,05 мг/кг, устойчив к температуре.

- **Аскорбиновая кислота** (витамин С) содержится в молоке в количестве 3-20 мг/кг, осенью-зимой больше, чем летом. Обладает сильными восстановительными свойствами и действует как антиокислитель (при отсутствии Cu и Fe). Из всех компонентов молока витамин С наиболее сильно разрушается под действием света.

**Витаминоподобные вещества:** холин, мио-инозит, п-аминобензойная кислота, липоевая кислота (α- и β-), оротовая кислота (может заменять витамин В<sub>12</sub>).

### **Витаминация молочных продуктов**

Ученые и специалисты по диетпитанию особенно подчеркивают необходимость обогащения пищи витамином С, так как он нестойк и его содержание резко снижается в продуктах в процессе технологической обработки и хранения.

С технологической точки зрения необходимо следить за тем, чтобы внесенный витамин не влиял отрицательно на ведение технологического процесса производства продукта, а также на его органолептические свойства и стойкость при хранении.

Важно также уточнить дозу внесенного витамина, т.к. избыток его в организме человека не безвреден. Так, для витамина С безусловно допустимая суточная доза не должна превышать 2,5 мг на 1 кг веса тела. В соответствии с ТУ содержание витамина С в 1 л молока или кефира не должно превышать 100 мг.

При витаминизации питьевого молока аскорбиновой кислотой витамин можно вносить до пастеризации и после нее (перед разливом). Внесение аскорбиновой кислоты после пастеризации позволяет обеспечить её максимальную сохранность – 96%, при внесении аскорбиновой кислоты перед пастеризацией сохранность минимальна – 86%. Витаминизированное молоко желательно разливать в темные бутылки и в пакеты с зачерненной внутренней поверхностью, т.к. солнечный свет ускоряет разрушение витамина.

Питьевое молоко для детей раннего возраста витаминизируют витаминами А, D и С, все витамины вносят в молоко до пастеризации.

Кисломолочные продукты (кефир, простокваша) наиболее пригодны для витаминизации, т.к. сохранность витамина С в кислой среде максимальна. Однако не все кисломолочные продукты одинаково сохраняют витамины, это зависит от состава заквасок, условий производства и т.д. Например, потери витамина С при резервуарном способе выработки кефира незначительны, а при термостатном – его содержание резко падает.

В процессе сквашивания количество витамина С увеличивается, видимо происходит биосинтез витамина микрофлорой заквасок.

Витаминизацию кисломолочных продуктов витамином С можно проводить путем внесения кристаллической аскорбиновой кислоты или растительных концентратов витамина С в виде сиропов с шиповником, черной смородиной и др. фруктовыми наполнителями. Вводить можно на различных технологических операциях:

- в молоко до его пастеризации;
- в закваску перед внесением в молоко;
- в сквашенный сгусток (при резервуарном способе производства).

Причем в первом способе потери витамина С максимальны. Сохранность витамина С в кефире высокая – за 48 ч при температуре 6-8°C сохранилось 98,5% аскорбиновой кислоты. Молоко, кефир и простоквашу витаминизируют также витаминами группы В, внося их в молоко до пастеризации в количестве 150-200 г/т.

Целесообразна также витаминизация творога и творожных изделий, т.к. в них мало витаминов, которые в процессе выработки уходят в сыворотку. Были проверены 3 способа внесения витамина С в творог:

- внесение сухой аскорбиновой кислоты (в месильную машину);
- водного раствора аскорбиновой кислоты;
- сиропа из шиповника.

Первый способ трудно осуществим, т.к. при сравнительно небольшом количестве витамина (500 г на 1 т) нельзя гарантировать равномерное его распределение. Во втором случае вводимая вода остается несвязанной. Таким образом, целесообразнее витаминизировать не творог, а творожные изделия, т.к. витамин С можно вносить во время смешивания компонентов (сахар, соль и др.) в месильной машине.

Предложен также способ витаминизации творога путем применения закваски, содержащей пропионовокислые бактерии, продуцирующие витамин В<sub>12</sub>. В процессе хранения количество витаминов группы В (В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>12</sub>) увеличилось в 1,5-3 р.

Контрольные вопросы:

1. Витамины молока, их роль в питании.
2. Витаминизация молока и молочных продуктов.

## **Лекция 16. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА МОЛОКА**

Минеральные вещества являются обязательным компонентом пищи, их отсутствие приводит к гибели организма, т.к. они активно участвуют в процессах жизнедеятельности человека. Например, Са, Р и Mg участвуют в формировании костной ткани и зубов; Р является составной частью нервной тка-

ни и клеток мозга; Fe необходим для переноса  $O_2$  красными кровяными шариками из легких в ткани; Na и K необходимы для поддержания нужного осмотического давления в жидкостях организма. Известна роль Fe, Cu, Ca, Mn, Ni в кроветворении. Cl необходим для образования соляной кислоты в желудке.

Все минеральные вещества молока можно подразделить на макро- и микроэлементы. Макроэлементов относительно много – 10-100 мг/кг и их концентрация в молоке более или менее постоянна. Микроэлементов содержится мало (микрограммы) и их концентрация изменяется в зависимости от ряда факторов (зоотехнических, первичной обработки молока и др.).

Макроэлементы. К ним относятся K, Na, Ca, Mg, P и Cl. В наибольшем количестве в молоке содержатся соли Ca, P, K, Na и др. Важной особенностью солевого состава молока является то, что отдельные его элементы находятся в таком соотношении, что хорошо усваиваются.

*Кальций и фосфор* составляют больше половины всех минеральных веществ и находятся в оптимальном соотношении 1:1÷1,4:1, а в мясе – 1:13. Около 30% суточной потребности человека в Ca удовлетворяется молоком и молочными продуктами. Потребление Ca в составе молочных продуктов способствует укреплению костных тканей, регулирует кровяное давление, снижает опасность возникновения рака ободочной кишки.

Содержание Ca в молоке колеблется от 100 до 140 мг% (летом ниже, чем зимой). Около 22% всего Ca молока прочно связано с казеином (в ККФК Ca – структурообразующий), остальное количество – 78% составляют соли – фосфаты, цитраты и др. Большая часть этих солей находится в коллоидном состоянии и небольшая часть (~30-40%, по другим данным – 29-33%) в виде истинного раствора и лишь 7-10% его ионизировано. Между ними устанавливается равновесие. Соотношение этих форм играет важную роль в поддержании определенной степени дисперсности, гидратации белковых частиц, их стабилизации при тепловой обработке и в прохождении сычужного свертывания молока.

*Фосфор* в молоке содержится в количестве 74-130 мг%; 40% находится в виде истинного раствора, остальное – в кол-

лоидном состоянии. Содержится Р в молоке в минеральной (фосфаты) и органической формах (в составе ККФК, фосфолипидов, фосфорных эфиров углеводов, нуклеиновых кислот, ряда коферментов и др.).

*Магния* в молоке 12-14 мг% и находится он, видимо, в тех же формах, что и Са и выполняет ту же роль.

*Калия* в молоке 135-160 мг%.

*Натрия* - 30-60 мг%.

Хлора (хлоридов) – 90-120 мг%.

Na и K находятся в основном в виде солей – хорошо диссоциирующих хлоридов, фосфатов и цитратов. Имеют важное физиологическое значение: обеспечивают определенную величину осмотического давления в крови и молоке; поддерживают постоянство pH. Кроме того, фосфаты и цитраты K и Na обеспечивают так называемое солевое равновесие молока, т.е. определенное соотношение между ионами Са и анионами фосфорной и лимонной кислот. От него зависит количество ионизированного Са, который, в свою очередь, влияет на дисперсность мицелл казеина и их свойства.

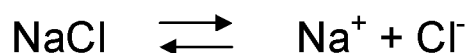
Микроэлементы – их концентрация измеряется в мкг на 1 кг продукта. К ним относятся Co, Cu, Zn, Mn, F, Br, I, As, Si, B, Ti, V, Fe, Al, Pb и др. Часть из них связана с оболочками жировых шариков (Fe, Cu), казеином и сывороточными белками (Fe, Cu, Zn, Mn, Al и др.), другие входят в состав ферментов (Fe, Mo, Mn, Zn), витаминов (Co-кобаламин), гормонов (I, Zn, Cu) и т.д. Микроэлементы молока делятся на «естественные» и «внесенные», которые попадают в молоко из тары, оборудования, воды, причем их может быть в несколько раз больше «естественных». Это приводит к снижению качества молока: окисляется витамин С, появляются посторонние вкусы, снижается устойчивость масла.

Кроме того, загрязнение молока Cu, Fe, Zn, Sn и особенно Pb, Hg, Cd, As, радиоактивными элементами представляет угрозу для здоровья человека.

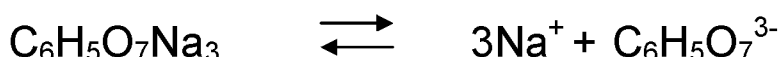
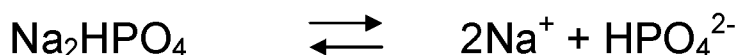
### Солевое равновесие молока

Часть солей молока (соли сильных кислот и сильных оснований) диссоциирует практически на 100% и находится в ионном состоянии, например:

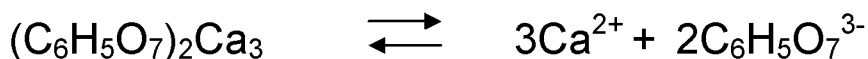
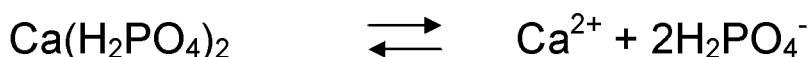
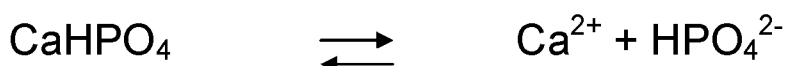




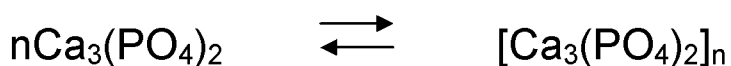
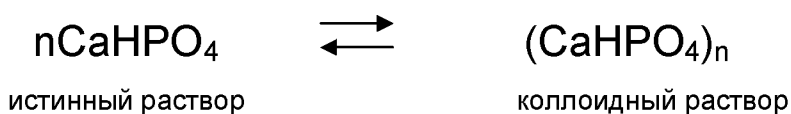
Соли слабых кислот – фосфаты, цитраты и карбонаты – распределяются в виде различных форм ионов, стабильность которых зависит от величины pH. Так, часть солей (Na- и K-соли: гидро-, дигидрофосфаты и цитраты) также диссоциирует практически полностью:



А другая часть цитратов и фосфатов (Ca- и Mg-соли) находится в молоке в ионно-молекулярном состоянии:



Фосфаты Ca обладают малой растворимостью и незначительной степенью диссоциации; лишь небольшая часть их содержится в виде истинного раствора, между которыми устанавливается равновесие:



Сдвиг равновесия в ту или другую сторону зависит от pH молока, температуры и т.д. Соотношение этих форм фосфатов Ca играет важную роль в стабилизации белковых частиц молока. Так, фосфаты Ca в форме истинного раствора являются источниками ионов Ca, от количества (активности) которых зависит размер и устойчивость мицелл казеина при тепловой обработке, а также скорость сычужной коагуляции.

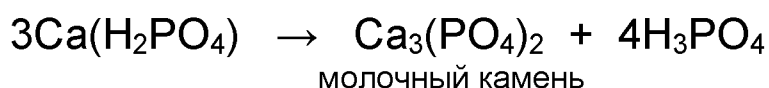


При удалении истинно растворимых ионов часть из коллоидной формы этого элемента переходит в ионное состояние.

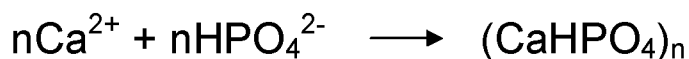
### Факторы, влияющие на солевое равновесие

Равновесие солевой системы молока в процессе его переработки может нарушаться. Причиной являются температура и концентрация ионов водорода.

С повышением температуры улучшается растворимость солей и повышается электролитическая диссоциация. Однако растворимость фосфатов и цитратов Са с повышением температуры ухудшается. Часть гидрофосфатов и дигидрофосфатов, находящихся в ионно-молекулярной форме, переходит в плохо растворимый фосфат Са:



Пастеризация молока и длительная выдержка при высокой температуре смещают равновесие в сторону коллоидной формы:



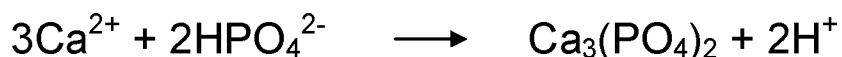
Заметное влияние на положение равновесия кислых солей оказывают повышение концентрации водородных ионов и связанное с этим уменьшение величины рН. Так, в результате молочнокислого брожения происходит увеличение концентрации водородных ионов в реакции:



Ионы водорода смещают равновесие  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$  в сторону ионов дигидрофосфатов.

Дигидрофосфат Са в противоположность гидрофосфату Са растворим и имеет большую степень диссоциации, т.е. образуется повышенное количество ионов Са, поэтому равновесие между истинно растворимой и коллоидной формами смещается и коллоидно-растворимая часть переходит в форму ионов.

Изменение pH в кислую сторону может наступить в процессе пастеризации в результате ускоренного образования нерастворимого фосфата Ca:



В свежесвыдоенном молоке содержится некоторая часть  $\text{CO}_2$ , затем в процессе механического воздействия и температуры часть растворенного  $\text{CO}_2$  улетучивается, что ведет к изменению равновесия  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ , при этом уменьшается концентрация ионов гидрокарбоната и незначительно снижается вследствие этого титруемая кислотность.

Довольно трудно исключить указанные факторы, влияющие на солевое равновесие молока, а зачастую и невозможно их избежать.

Контрольные вопросы:

1. Макроэлементы молока. Их физиологическое и технологическое значение.
2. Микроэлементы молока.
2. Солевое равновесие молока.
3. Факторы, влияющие на солевое равновесие молока.

## **Лекция 17. ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА МОЛОКА**

**Гормоны** – биологически активные вещества, выделяемые в кровь и тканевую жидкость железами внутренней секреции и оказывающие регулирующее воздействие на функции организма, в т.ч. на образование и выделение молока. В молоко из крови переходят эндогенные гормоны (выделяемые эндокринными железами животного) и экзогенные гормоны (препараты, применяемые для стимулирования молочной продуктивности, развития животных и т.д.). В молоке обнаружены: пролактин (лактогенный гормон), окситоцин (стимулирует секрецию молока), кортикостероиды (гормоны коры надпочечников, способствующие развитию молочной железы и секреции молока), андрогены (мужские половые гормоны), эстрогены и прогестерон (женские половые гормоны), тиреоидные гормоны (гормоны щитовидной железы, способствующие повышению массовой доли жира в молоке), простагландины (тканевые гормоны).

**Газы.** Их в молоке ~60-90 мл в 1 л. Это  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , и немного  $\text{NH}_3$ . Попадают они из крови, во время дойки, перекачивания, транспортирования и т.д. В процессе хранения количество  $\text{CO}_2$  уменьшается, а  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  – увеличивается. Из всех газов молока особенно нежелателен  $\text{O}_2$ , т.к. он вызывает окислительные процессы и порчу молока. При пастеризации  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  улетучиваются, что снижает титруемую кислотность и ОВП.

**Пигменты:** каротиноиды, хлорофилл, рибофлавин и др.

**Посторонние химические вещества** (рассматриваются в курсе «Безопасность продовольственного сырья»).

**Ароматические вещества** в молоке и молочных продуктах. С помощью современных высокочувствительных методов анализа (ТСХ, ГЖХ, ЯМР, ИК и др.) выделены и идентифицированы более 200 вкусовых и ароматических веществ молочных продуктов.

Вещества, участвующие в образовании специфического вкуса и запаха молочных продуктов образуются в результате превращений компонентов молока при технологической обработке: нагревании, сквашивании, созревании и др., а также при хранении. Важную роль в этом процессе играют микроорганизмы заквасок для сыров, кисломолочных продуктов.

Ароматические вещества включают: карбонильные соединения; карбоновые кислоты; лактоны; аминосоединения; спирты; эфиры; сернистые соединения и т.д.

### ***Вещества, определяющие вкус и запах отдельных молочных продуктов***

**Молоко питьевое.** В состав ароматических веществ пастеризованного и стерилизованного молока входят летучие жирные кислоты (ЛЖК), этанол, карбонильные соединения, летучие сернистые и некоторые другие соединения. Специфический вкус пастеризации возникает вследствие освобождения при тепловой обработке сульфгидрильных соединений,  $\text{H}_2\text{S}$  и др. летучих сульфидов. Этот вкус дополняется небольшими количествами лактонов ( $\sigma$ -дека- и  $\sigma$ -додекалактон), диацетила, метилкетона и др. кетонов и альдегидов.

**Кисломолочные продукты и закваски.** Специфический кисломолочный вкус и аромат создается в процессе тепловой обработки, а также в процессе развития микрофлоры заквасок

при сквашивании и созревании продукта, при хранении. В кисломолочных продуктах и заквасках обнаружены следующие ароматические вещества: карбоновые кислоты (молочная, уксусная, пропионовая, масляная, капроновая, каприловая), карбонильные соединения (ацетальдегид, диацетил, ацетоин, метилэтилкетон и др.), спирты и эфиры (этанол, пропанол-2, бутанол-1, этилацетат) и  $\text{CO}_2$ . Молочная кислоты и летучие жирные кислоты придают продуктам выраженный кислый вкус, диацетил, ацетальдегид – специфический кисломолочный аромат, спирт и  $\text{CO}_2$  – приятный освежающий вкус (в особенности кефиру, кумысу, курунге). Особую важность представляет соотношение диацетила и ацетальдегида, которое должно быть 3:1 – 5:1. Высокая концентрация ацетальдегида характерна только для йогурта. Диацетил ( $\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$ ) основной компонент аромата.

Ароматические вещества, включая диацетил, продуцируются ароматобразующими бактериями.

Сметана и масло. Аромат и вкус сметаны и сливоочного масла формируются так же на стадии пастеризации и сквашивания сливок. При этом образуются: диацетил, молочная кислота, ЛЖК (преобладает уксусная), ацетальдегид, лактоны. Одним из главных компонентов является диацетил. На накопление диацетила в масле влияют режим тепловой обработки сливок, способ производства и др. Например, в масле, полученном сбиванием, меньше диацетила, т.к. основная масса накопившихся ароматических веществ теряется с пахтой и промывной водой. Поэтому вкус и аромат кисломолочного масла улучшают, добавляя раствор диацетила и молочной кислоты, специальные ароматизаторы.

Сыры. Типичный вкус и запах сыров обусловлены веществами, образующимися в процессе созревания при разложении белков, жиров, углеводов: жирные кислоты, карбонильные соединения, аминокислоты, амины, лактоны, серосодержащие соединения и мн.др.

*Летучие жирные кислоты* (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, капроновая, каприловая и др.) определяют вкус и запах всех сыров. Качественный и количественный состав ЛЖК зависит от вида сыра. В частности, в мягких сырах, созревающих с участием плесневых грибов (рокфор, камамбер и др.), в большом количестве накапливаются мас-

ляная и высокомолекулярные ЛЖК – капроновая, каприловая, каприновая, валериановая, придающие этим сырам острый перечно-пикантный вкус с легкой горчинкой и специфический запах.

*Нелетучие карбоновые кислоты* (молочная, пировиноградная, янтарная, яблочная и др.) также участвуют в создании «сырного букета».

*Карбонильные соединения* (альдегиды: уксусный, пропионовый, масляный, изовалериановый, капроновый, кротоновый и др., а также кетоны: ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон и др.) в значительной степени определяют вкус и запах многих сыров.

*Пептиды, аминокислоты и амины* – продукты распада белков и аминокислот существенно влияют на вкус сыров. Считают, что существует определенная связь между количеством и набором свободных аминокислот и качеством сыра. Аминов много в мягких сырах. Обнаружены метиламин, изобутиламин, диметиламин, триметиламин и др.

Сильный сырный запах имеют сернистые соединения: метиональ, меркаптопропионовая кислота, меркаптоацетальдегид, метантиол, сероводород, диметилсульфид и др.

Вкус и запах многих сыров дополняют первичные и вторичные спирты от  $C_1$  до  $C_9$ , эфиры карбоновых кислот, лактоны, фенолы, NaCl и др.

Контрольные вопросы:

1. Минорные компоненты молока.
2. Вещества, определяющие вкус и запах молочных продуктов.

## **Лекция 18. ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ**

Среди первых основных пищевых добавок была соль, которая использовалась много тысячелетий тому назад для сохранения мяса и рыбы.

Специи также имеют длительную историю использования в качестве пищевых добавок, и торговля специями долгое время была важным политическим фактором. Большое значение придавалось гвоздике, перцу, мускатному ореху, корице и имбирю для скрытия запаха испорченных продуктов, а также для усиления запаха других продуктов.

Многие другие пищевые добавки тоже имеют длительную историю использования. Древние китайцы сжигали керосин для созревания бананов и горошка, при этом образовывались этилен и пропилен – современные добавки. В Древнем Египте использовали мёд для подслащивания, фруктовые и овощные соки – для подкрашивания пищевых продуктов. В конце 18 века британским морякам ежедневно выдавали лимонный сок для предотвращения заболевания цингой. Только через 130 лет стало известно, что целебным фактором является витамин С лимонного сока. С тех пор обогащение пищевых продуктов питательными веществами играет большую роль в деле избавления от болезней, связанных с их дефицитом: витамин D добавляют в молоко для борьбы с рахитом; йодированная соль используется для борьбы с зобом; ниацин добавляют в муку и хлеб для борьбы с пеллагрой и т.д.

Пищевая добавка – это вещество или смесь веществ, не являющиеся основным пищевым продуктом, находящиеся в продукте в результате любого аспекта производства, обработки, хранения или упаковки. Т.е. пищевая добавка может быть веществом, которое становится компонентом продукта вследствие его путешествия от поля до стола, либо веществом, которое преднамеренно вносится в продукт.

Преднамеренно вносимые добавки называются прямыми и выполняют определенную функцию в продукте, например, придание вкуса или цвета, предотвращение порчи.

Первые называются косвенными добавками, которые нормально присутствуют только в микроколичествах в результате контакта продукта с сельскохозяйственными химикатами, с оборудованием или контейнером для пищевых продуктов.

Другой группой пищевых добавок являются лекарственные препараты и кормовые добавки для сельскохозяйственных животных. Эти вещества условно можно расположить между прямыми и косвенными добавками.

По некоторым данным прямых добавок около 2800, это в основном специи и вкусовые вещества, Никто не знает точного количества косвенных добавок, их число может превышать 10000.

## Воздействие пищевых добавок на человека

Любая потенциальная опасность, создаваемая для человека пищевой добавкой, зависит не только от присущей ей токсичности, но и от количества потребляемой добавки. Для США 4 наиболее распространенные пищевые добавки составляют 93% (по массе) всех прямых добавок: сахар (45 кг/год), соль (6,7 кг/год), кукурузный сироп (3,6 кг/год) и декстроза (1,8 кг/год). Все остальные прямые пищевые добавки вместе взятые составили менее 4,5 кг на душу населения ежегодно. Основную массу среди них составляют:

- вкусовые вещества (усилители вкуса): моносодий-глутамат, горчица, черный перец, гидролизированный растительный белок;
- стабилизаторы (загустители): казеинат Na, гуаровый крахмал, модифицированный крахмал;
- закваска: дрожжи, дигидрофосфат кальция, фосфат Na-Al, кислый фосфат Na;
- регуляторы кислотности: карбонат Na и Ca, гидрофосфат Ca и Na, гидрокарбонат Na, HCl, лимонная кислота, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, цитрат Na, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, оксид Ca;
- эмульгаторы: лецитин, моноглицериды, диглицериды;
- разное: оксид серы (IV) – консервант, CaCl<sub>2</sub> – отвердитель, CO<sub>2</sub> – вспенивающее вещество, триполифосфат Na – увлажнитель при посоле, жженый сахар – красящее вещество.

Среднее потребление на душу населения (США) этих пищевых добавок (кроме четырех основных) составляет 0,5 мг и даже меньше. Труднее оценить воздействие на человека косвенных добавок, однако примерный расчет также дает небольшую величину – менее 1 мг в год. Т.е. подавляющее большинство пищевых добавок потребляется в очень небольшом количестве, поэтому оснований для серьезных опасений нет.

**Прямые пищевые добавки** включают: пищевые консерванты; покрытия, пленки и соответствующие вещества; специальные диетические и питательные добавки; средства для предупреждения комкования; добавки многоцелевого назначения; вкусовые добавки; камеди, основа жевательной резинки; другие добавки для специального использования.

Антиоксиданты. К категории консервантов пищевых продуктов относятся известные антиоксиданты БГА (бутилированный гидроксианизол) и БГТ (бутилированный гидрокситолуол), их общее количество ограничивается не более 0,02% жира или масла, содержащихся в продуктах. БГТ предотвращает окисление жиров, приводящее к появлению нежелательного вкуса и разрушению жирорастворимых витаминов и незаменимых жирных кислот.

Нитриты и нитраты являются прямой пищевой добавкой в рыбных продуктах (например, в тресковой икре, в копченой и посоленной рыбе) и в препаратах для посола мяса и мясных продуктов. В 70-х годах возросло беспокойство относительно использования нитритов и нитратов от их возможной роли в образовании нитрозаминов до их способности вызвать рак. Нитриты в посоленном мясном продукте предотвращают развитие спор *Cl.botulinum* и, следовательно, выработку высокотоксичного ботулинического токсина.

Подслащающие вещества. Кроме сахарозы в качестве подслащающих веществ используют аспартам, полиолы (ксилит, маннит, сорбит), фруктозу и др.

*Аспартам* – первое неуглеводное подслащающее вещество, полученное промышленным способом, его сладость в ~200 раз выше, чем у сахарозы, состоит из двух аминокислот: L-аспарагиновой кислоты и L-фенилаланина.

*Ксилит* широко распространен в растительном мире и применяется во многих странах. Используется в диетпитании диабетиков, в составе жевательной резинки и т.д.

*Маннит* почти в 2 раза менее сладок чем сахароза, используется в качестве компонента рецептуры пищевых продуктов, препаратов.

*Сорбит* отличается от маннита в основном вращением плоскости поляризации света. Производится промышленно из глюкозы, находится в натуральном виде во фруктах, овощах, животных тканях. Используется в производстве конфет, жевательной резинки, десертов, напитков. Менее сладок, чем сахароза (в 2р). Заменяет сахар для больного диабетом.

*Фруктоза* (фруктовый сахар) широко распространена в природе в сладких фруктах, ягодах, меде. Усиливается популярность фруктозы у сторонников здоровой пищи. Является натуральным подслащающим веществом, слаще сахарозы,



меньше способствует кариесу. Много фруктозы в кукурузной патоке (до 90%), потребление которой увеличивается постоянно.

Кофеин – одно из производных ксантина, встречается в естественном виде в кофейных зернах, листьях чая, орехах, кола, бобах какао. Является основным ингредиентом в напитках типа кола.

Красители. Получают их с помощью химической экстракции, термической обработки (жженный сахар), вымачивания, сушки натуральных материалов (порошковая свекла) или путем синтеза. В молочной промышленности используются экстракт аннато (сыр),  $\beta$ -каротин (масло сливочное).

Косвенные пищевые добавки - это добавки, используемые как технологические вещества и вещества, появляющиеся из упаковки продукта.

Технологические вещества делятся на 4 основные категории: 1) полимерные вещества для обработки продуктов, например, специальные смолы для осветления сахарного сиропа из тростника и свеклы, ионообменные смолы для очистки воды и различных продуктов (например, обессоливание сыворотки);

2) ферментные препараты и микроорганизмы, используемые в производстве кисло-молочных продуктов и сыра, лимонной кислоты, уксуса, спирта-ректификата и т.д.;

3) растворители, смазки, разбавляющие агенты и соответствующие вещества, в частности, разрешенные растворители (ацетон, изопропанол, метанол). Растворители служат также для экстракции специй и растворимых вкусовых веществ (кофеина);

4) добавки специального назначения.

Компоненты упаковки являются самым большим и сложным набором добавок. К упаковке предъявляется целый ряд требований: нетоксичность, совместимость с определенными продуктами, гигиеничность, сохранение влаго- и жиросодержания, сохранение газовых компонентов и запаха, механическая прочность; в некоторых случаях – прозрачность, легкость открывания, доступность к продукту, способность повторно закрываться, ограничение размера, массы и формы, внешний

вид и способность нести печатную информацию; стоимость, соображения охраны окружающей среды и т.д.

### **Медико-биологические требования** **к молочным продуктам**

Опасности микробного происхождения. Наличие в пищевых продуктах некоторых микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности может вызвать заболевания, которые можно разделить на пищевые отравления и пищевые инфекции. Пищевое отравление (интоксикация) вызывается токсином, который продуцируется микроорганизмом, развивающимся в продукте – это ботулизм, стафилококковое отравление. Пищевую инфекцию вызывает присутствие в продукте самого микроорганизма – это сальмонеллез, брюшной тиф, дизентерия и т.д. Возбудителями могут быть бактерии, риккетсии, вирусы, плесени, паразиты.

Несомненную опасность представляет развитие в кормах и продуктах питания некоторых видов микроскопических грибов – *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* и др., продуцирующих микотоксины: афлатоксины, патулин, охратоксин, пенициллиновая кислота, стеригматоцистин и др. Поедание заплесневелого корма может привести к отравлению животного и выделению части микотоксинов в молоко.

*Афлатоксины* – наиболее опасны, это канцерогенные вещества, синтезируемые грибами *Asp.flavus* и *Asp.parasiticum*. Сейчас известно несколько видов афлатоксинов ( $B_1$ ,  $B_2$ ,  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  и др.). Наиболее токсичен  $G_1$ , в организме человека и животных превращается в менее опасный  $M_1$ . Из-за высокой их токсичности ФАО/ВОЗ установили ПДК для афлатоксинов в кормах для коров – 20 мкг/кг. В молоке содержится 0,02-0,25 мкг/кг афлатоксина  $M_1$ ; при пастеризации происходит незначительное снижение концентрации.

Другую опасность представляют токсигенные стафилококки, которые попадают в молоко из вымени больных маститом коров, когда причиной мастита является *S.aureus*, источником которых являются гнойничковые заболевания. Вспышки стафилококкового отравления возникают при потреблении сухого молока, масла, сыра. Соблюдение гигиенических правил, строгий контроль за производственным процессом и использование активных культур для закваски исключает возникно-

вление стафилококковой интоксикации, а также других заболеваний микробного происхождения.

### **Опасности, связанные с загрязнением из внешней среды**

Антибиотики – широко используются для лечения мастита и других заболеваний животных. Наиболее распространены антибиотики пенициллинового ряда, также используется стрептомицин, окситетрациклин, хлортетрациклин (ауреомицин), хлоромидетин и др. Антибиотики вводят внутримышечно, внутривенно, подкожно, а также непосредственно в пораженные доли вымени, откуда поступают в молоко. Причем они переходят в молоко в течение 48-72 ч после последней инъекции. Антибиотики могут также попасть в молоко при фальсификации и с кормами. Тепловая обработка молока незначительно разрушает антибиотики.

Антибиотики ухудшают санитарное качество и технологические свойства молока. Молоко, содержащее пенициллин, может вызвать аллергию у людей, чувствительных к антибиотикам, а также возникновение у патогенных микроорганизмов резистентности к этим препаратам. Присутствие в молоке даже небольшого количества антибиотиков подавляет развитие лактобактерий, применяемых при производстве кисломолочных продуктов, сыров, масла. Наиболее чувствительны к антибиотикам термофильный стрептококк и лактобациллы. Антибиотики нарушают сычужное свертывание молока, в результате чего возникают пороки вкуса и консистенции творога и сыра. Поэтому молоко, полученное в течение 2-5 дней после применения антибиотиков, нельзя сдавать на молочные заводы.

Пестициды попадают в молоко через загрязненный корм или через кожу при санитарной обработке против насекомых. Сейчас используют в основном фосфорорганические пестициды, раньше использовали хлорорганические, например, ДДТ, который очень устойчив во внешней среде, аккумулируется в жировой ткани животного и длительное время выделяется с молоком. Поэтому ДДТ, альдрин запрещены к использованию. Фосфорорганические пестициды (карбофос, хлорофос, фосфамид и др.) очень быстро разрушаются в организме

животного и не выделяются с молоком или выделяются незначительно.

Молоко, содержащее остатки пестицидов, может обладать токсическими свойствами, поэтому их концентрация строго регламентируется.

Моющие и дезинфицирующие вещества попадают в молоко, если доильные установки и оборудование плохо полоскать после мойки СМС и дезинфицирующими средствами. Наличие этих веществ в молоке приводит к нарушению процессов сквашивания при производстве кисломолочных продуктов и сыров.

Тяжелые металлы и As. Высокой токсичностью обладают Pb, Hg, Cd, As и их содержание в пищевых продуктах строго регламентировано. Другие металлы: Cu, Zn, Sn, Fe токсичны только при высоких концентрациях и их содержание в продуктах должно быть ограничено.

В большинстве случаев высокотоксичные Pb, Hg, Cd, As попадают в окружающую среду с отходами промышленных предприятий, выхлопами транспорта, пестицидами и удобрениями и через корма оказываются в организме животного; кроме того, Hg и As могут попасть вместе с зерном, протравленным Hg- и As-содержащими препаратами. Однако, организм коровы нейтрализует эти токсические вещества и в молоко попадает незначительная часть. Поэтому молоко меньше чем мясо и рыба загрязнено тяжелыми металлами и As, тем не менее их количество в молоке также нормируется (мкг/100 г): Pb 10-50, Hg - 1, Cd - 2, As – 5.

Радиоактивные изотопы попадают в молоко биологическим путем по цепочке атмосфера → почва → растения → животные → молоко. В атмосферу и почву радиоизотопы попадают при испытании ядерного оружия, авариях на АЭС, выпадают с атмосферными осадками. Особенно опасны радиоизотопы с длительным периодом полураспада:  $\text{Sr}^{90}$  и  $\text{Cr}^{137}$ , для детей –  $\text{I}^{131}$ . Если они попали в молоко, то его можно очистить ионообменными смолами (75-95% задерживаются), кроме того, такое молоко следует направить на выработку сливочного масла, топленое масло (в масло переходит менее 1% изотопов молока), либо творога и сыра кислотным способом.

Нитраты, нитриты и другие посторонние вещества. Нитратов и нитритов в молоке не очень много, соответственно

0,2-0,8 г/кг и 2-3 мкг/кг, попадают вместе с кормами. Особую опасность представляют не сами нитраты и нитриты, а продукты их превращения в организме человека – нитрозамины, обладающие канцерогенным действием. 75% нитрозаминов – сильные канцерогены. Предшественниками нитрозаминов являются также вторичные и третичные амины (диметил-, диэтил-, триметиламин и др.), содержащиеся в сыре, мясе, рыбе. Ингибиторы синтеза нитрозаминов – витамины С и А.

Посторонними загрязняющими молоко и молочные продукты веществами также являются 3,4-бензпирен, содержащийся в кормах, дыме, смолах, парафине и т.д., являющийся канцерогеном; полихлордифенилы, а также вещества, используемые без проверки в качестве красителей, стабилизаторов, ароматизаторов и других пищевых добавок.

### **Литература:**

1. Скурихин И.М., Нечаев А.П. Все о пище с точки зрения химика. М.: Высшая школа, 1991.
2. Павлоцкая Л.Ф., Дуденко Н.В., Эйдельман М.М. Физиология питания. М.: Высшая школа, 1989.
3. Горбатова К.К., Биохимия молока и молочных продуктов. М.: Лег. и пищ. пром., 1984.
4. Безвредность пищевых продуктов / Г.Р.Робертс, Э.Х.Март, В.Дж.Статлси и др. / под ред. Говарда Р., Робертса Г.Р.- М.: Агропромиздат, 1986.
5. Росивал Л.И. и др. Посторонние вещества и пищевые добавки в пищевых продуктах.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982.
6. Состав и свойства молока как сырья для молочной промышленности: Справочник / Н.Ю. Алексеева, В.П. Аристова, А.П. Патратий и др.М.: Агропромиздат, 1986.
7. Заиков Г.Е. Роль химии в производстве продуктов питания.- М.: Знание, 1986.